FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

130. BAND

VIERTES HEFT

MIT 21 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1950

Z.anal. Chem.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“

erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden von etwa 30—40 Bogen vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DMark 68,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie, Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DMark 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40599

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin-Charlottenburg 2, Jebensstraße 1
Fernsprecher 322070

Band 130 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 4

Originalabhandlungen.

Seite

Sarudi (v. Stetina), Imre, Die Bestimmung des Kupfers als Kupfer(I)-rhodanid und seine Trennung von Arsen und Zink 301

v. Vogel, Hans Ulrich, Maßanalytische Schnellbestimmung von Magnesium in Aluminiumlegierungen nach dem Phosphatverfahren. Mit 1 Textabbild. 304

Jänecke, Ernst, Die Zersetzung von $CaCO_3$ beim Erhitzen. Mit 3 Textabbildungen 314

Kutzelnigg, Artur, Eine Farbreaktion zum Nachweis des Hydrogensulfid-Ions 317

Geilmann, Wilhelm, und **Helmut Bode,** Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums 19. Über die Löslichkeit von Re_2O_7 in Alkalisulfid- und Alkalipolysulfidlösungen 320

Geilmann, Wilhelm, und **Helmut Bode,** Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums 20. Über die Abtrennung des Rheniums durch Destillation. Mit 1 Textabbildung 323

Diemair, Willibald, und **R. Zacharias,** Über die Entstehung einer Eisenverbindung der l-Ascorbinsäure (Vitamin C). Mit 8 Textabbildungen 333

Diemair, Willibald, und **C. Boresch,** Über den Phosphorstoffwechsel raschwüchsiger Nährhefen. Mit 3 Textabbildungen 346

Aus der Ung. Landwirtschaftlich-Chemischen Versuchsstation in Szeged (Ungarn).

Die Bestimmung des Kupfers als Kupfer(I)-rhodanid und seine Trennung von Arsen und Zink.

Von

Imre Sarudi (v. Stetina).

(Eingegangen am 4. November 1949.)

Die Fällung des Kupfers erfolgt auf Grund des folgenden Vorganges:

$$2Cu^{\cdot\cdot} + 4CNS' + SO_3'' + H_2O \rightarrow 2CuCNS + SO_4'' + 2H^{\cdot} + 2CNS'$$

Die Beschreibung dieser altbekannten[1] Methode findet sich an vielen Stellen der Fachliteratur. Meist wird angegeben, daß der Rhodanidüberschuß nur ganz gering sein darf. Ein größerer Überschuß des Fällungsreagenses soll Ursache merklicher Minusfehler sein. Auf Grund eigener Feststellungen ist gerade das entgegengesetzte zutreffend. Ein ganz geringer Überschuß, und noch mehr die Anwendung der theoretisch nötigen Rhodanidmenge führen zu negativen Fehlern von mehreren Prozenten. Ein größerer Rhodanidüberschuß erwies sich als notwendig. Nach Eigenerfahrungen genügt ein etwa 25%iger Überschuß. Bedeutend größere Überschußmengen beeinflussen das Ergebnis ebenfalls nicht (Tab. 1 und 2).

Als Untersuchungssubstanz diente Kupfervitriol „zur Analyse" Merck, dessen Cu-Gehalt auf Grund von mehreren elektroanalytischen und jodometrischen Bestimmungen im Mittel zu 25,43% gefunden wurde. (Berechneter Cu-Gehalt: 25,46%.)

Ausführung der Bestimmung: Die etwa 100 ml betragende schwach saure oder neutrale Kupferlösung wird mit soviel 5—6%iger Schwefeligsäurelösung versetzt, daß auf 0,1 g Cu 20 ml entfallen. Dann wird bis zur deutlichen Trübe 2 n Ammoniaklösung zugesetzt und der Niederschlag in einigen Tropfen SO_2-Wasser gelöst. Die Reagenslösung setzt man aus einer Bürette unter stetem Umrühren in dünnem Strahle zu. Zur Fällung von 0,1 g Cu sind mindestens 19 ml 0,1 n Ammonium- oder Kaliumrhodanidlösung notwendig. Der 4—5 min lebhaft gerührte Niederschlag wird nach 2—3 Std in einem Glasfiltertiegel (Schott, 1 G4) gesammelt, mit kaltem Wasser 3—4mal gewaschen, bei 100—180° getrocknet und gewogen. Zur Abkürzung der Trocknungsdauer kann der Niederschlag schließlich mit Weingeist oder Holzgeist gewaschen werden. Die Anwendung des letzteren empfiehlt sich des niederen Siedepunktes wegen besonders. Übrigens erreicht man die Gewichtskonstanz meistens in 1 Std, auch dann, wenn nur mit Wasser gewaschen wurde (Erfahrung bei Niederschlagsmengen von ungefähr 0,2 g). Bei Kupfermengen von 0,01—0,05 g verfährt man am besten einheitlich wie folgt: Man fällt 50 ml Lösung mit 10 ml 0,1 n Rhodanidlösung und verwendet zur Reduktion 10 ml SO_2-Wasser.

Bemerkungen. Der angegebene Arbeitsgang ist eine Abänderung der bekannten Originalmethode. An Stelle der reinen Schwefligsäurelösung erfolgt die Reduktion

[1] Rivot: Compt. rend. **38**, 868 (1854).

des Kupfers mit Ammoniumbisulfit[1], wodurch ein grob krystalliner gut filtrier- und auswaschbarer Niederschlag erhalten wird. Der Niederschlag setzt sich erst beim Stehen über Nacht vollständig ab. Andauerndes Rühren (etwa 1 Std lang) nach erfolgter Fällung, beschleunigt wesentlich das Absitzen. Die vollständige Klärung muß aber nicht abgewartet werden, man kann schon nach 2 Std quantitativ filtrieren. Bei Kupfermengen von 0,02 g und weniger ist aber ein Stehenlassen bis zum folgenden Tag unerläßlich.

Schwefligsaures Wasser als Waschflüssigkeit anzuwenden — wie es allgemein empfohlen wird — ist überflüssig. Ich benutzte immer reines Wasser, ohne dabei Fehler bemerkt zu haben. Eine Oxydation durch Luftsauerstoff ist also nicht zu befürchten.

Die Trocknungstemperatur des Kupfer(I)-rhodanids kann 100—180° betragen. Ein CuCNS-Niederschlag wog:

Nach 1 Std Trocknungsdauer bei 100°: 0,1927 g
„ 3 „ „ „ 150°: 0,1928 g
„ 4 „ „ „ 180°: 0,1926 g
„ 4 „ „ „ 200°: 0,1930 g
Über 200°: Beginnende Zersetzung.

Die Ergebnisse des beschriebenen Arbeitsganges sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Alkalichloride und Ammoniumsalze bis zu mehreren Grammen stören nicht (Tab. 2).

Tabelle 1. *Bestimmung von Kupfer als CuCNS in reinen $CuSO_4$-Lösungen.*

Angewendet Cu g	Gefunden Cu g	Fehler mg	Rhodan d- übe schuß %
0,1000	0,1003, 0,1000, 0,1002	+0,3, ±0,0, +0,2	25—100
	0,1003, 0,1000, 0,0998	+0,3, ±0,0, —0,2	
	0,1000, 0,0999	±0,0, —0,1	
0,2000	0,2008	+0,8	25
0,2551, 0 2557	0,2553, 0,2557	+0,2, ±0,0	25
0,5109, 0,5081	0,5120, 0,5093	+1,1, +1,2	25
0,0100	0,0100, 0,0100, 0,0102	±0,0, ±0,0, +0,2	537
0,0200	0,0200, 0,0201, 0,0203	±0,0, +0,1, +0,3	218
0,0400	0,0400, 0,0398	±0,0, —0,2	59
0,0500	0,0499, 0,0500	—0,1, ±0,0	27

Tabelle 2. *Kupferbestimmung als CuCNS bei Gegenwart von Alkalichloriden, Ammoniumsalzen oder Zinksalz.*

In 50 ml Lösung:	Angewendet Cu g	Gefunden Cu g	Fehler mg
3 g NaCl	0,0893	0,0893	±0,0
3 g KCl	0,1029	0,1029	±0,0
1,5 g $(NH_4)_2SO_4$ + 1,5 g NaCl	0,0939	0,0939	±0,0
5 g $(NH_4)_2SO_4$	0,0917	0,0918	+0,1
5 g NH_4Cl + 5 g $(NH_4)_2SO_4$	0,0914	0,0914	+0,0
0,10 g Zink	0,0954	0,0956, 0,0954	±0,2, ±0,0
		0,0954, 0,0953	±0,0, —0,1

[1] Es entsteht bei Zugabe von Ammoniak zu der SO_2-haltigen Kupferlösung.

Bei der Trennung des Kupfers von Arsen oder Zink verfährt man ganz in derselben Weise wie bei der Einzelbestimmung (Tab. 2 und 3). Liegt fünfwertiges Arsen vor, so ist mehr SO_2-Wasser anzuwenden als bei Kupfer allein. Ein grünliches Aussehen der Flüssigkeit nach der Fällung deutet auf unvollständige Reduktion des Kupfers hin. In solchem Falle ist also eine weitere Zugabe von SO_2-Wasser nötig. Das Arsen wird vom Kupfer in einer besonderen Einwage am bequemsten durch die Destillationsmethode getrennt und maßanalytisch bestimmt. Soll das Arsen im Filtrate der Kupferfällung gewichtsanalytisch bestimmt werden, so oxydiert man zuerst das SO_3'' mit Bromsalzsäure und bindet nachher das überschüssige Brom mit etwa 0,5 g ameisensaurem Natrium. Nach $^1/_4$ Std wird 1 g Kaliumrhodanid zugesetzt und bei Raumtemperatur mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Es fällt $As_2S_3 + 2\,S$ aus, das nach 1tägigem Stehen (in verkorktem Erlenmeyer-Kolben) durch ein Papierfilter filtriert wird[1]. Die ammoniakalische Lösung des Schwefelarsens oxydiert man mit Perhydrol und bestimmt schließlich das Arsen als $Mg_2As_2O_7$. Dieser Arbeitsgang wurde auch bei meinen Trennungen befolgt.

Zink kann im Filtrate des Kupfers als $ZnNH_4PO_4$ bestimmt werden. In solchem Falle fällt man das Kupfer mit Ammoniumrhodanid und nicht mit dem Kaliumsalz, da Kalium die Zinkbestimmung als Phosphat stört.

Tabelle 3. *Trennung des Kupfers von Arsen als CuCNS.*

Vgl. außerdem meine Neusilberanalyse, wo Kupfer als CuCNS getrennt und bestimmt wurde[2].

Angewendet Cu g	Gefunden Cu g	Fehler mg	Angewendet As g	Gefunden As g	Fehler mg
0,0392	0,0393	+0,1	0,0423	0,0422	—0,1
0,0731	0,0731	±0,0	0,0683	0,0681	—0,2
0,0974	0,0969	—0,5	0,1266	0,1264	—0,2
0,0992	0,0992	±0,0	0,1169	—	—
0,0989	0,0992	+0,3	0,1866	—	—
0,1005	0,1007	+0,2	0,0506	0,0511	+0,5

[1] Diese Fällungsart des fünfwertigen Arsens stammt von L. W. Winkler: Z. angew. Chem. **32**, I, 122 (1919).

[2] Diese Z. **118**, 13 (1939).

Dipl.-Ing. Chem. Imre Sarudi (v. Stetina),
Direktor der Ung. landwirtschaftlich-chemischen Versuchsstation in Szeged (Ungarn).

Aus dem Forschungslaboratorium der Vereinigten Leichtmetallwerke zu Hannover-Linden.

Maßanalytische Schnellbestimmung von Magnesium in Aluminiumlegierungen

nach dem Phosphatverfahren.

Von

HANS ULRICH v. VOGEL.

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 27. Juli 1949.)

Als Standardmethode zur Magnesiumbestimmung in den Legierungen der Gattung Al-Cu-Mg dient das Verfahren von H. BLUMENTHAL[1]. Es beruht auf folgenden Reaktionen: Die Legierung wird in Natronlauge gelöst. Die Legierungselemente, d. h. Cu, Fe, Mn und Mg bleiben ungelöst zurück und werden durch Filtration von der Hauptmenge Aluminium, dem Silicium und dem Zink getrennt. Aus der salpetersauren Lösung von Cu, Mn, Fe und Mg werden Mn und Mg durch Ammoniumphosphat gefällt, während Cu, Fe und Reste Aluminium durch Weinsäure in Lösung gehalten werden. Die Phosphate des Magnesiums und Mangans werden gemeinschaftlich gravimetrisch als Pyrophosphate bestimmt. Der Mangananteil wird von dieser Summe in Abzug gebracht, indem man den Niederschlag in Salpetersäure löst und das Mangan durch Titration mit $KMnO_4$ nach VOLHARD-WOLFF bestimmt.

Es waren hauptsächlich drei Gründe, die es bisher als unmöglich erscheinen ließen, dies Verfahren als Schnellverfahren zu verwenden. 1. Die Fällung der Phosphate erforderte zu viel Zeit. Wenn auch die ursprüngliche Forderung der BLUMENTHALschen Vorschrift immer mehr verlassen wurde, so waren doch keine sicheren Unterlagen vorhanden, wie weit man in dieser Richtung gehen und von den 24 Std Abstehzeit abweichen konnte. 2. Die Bestimmung der Summe der Phosphate war als gewichtsanalytisches Verfahren ebenfalls zu langwierig. 3. Die Bestimmung des Mangans im Niederschlag nach dem Verfahren von VOLHARD-WOLFF dauerte ebenfalls länger als zulässig und war nicht immer genau genug.

Das Versuchsprogramm bestand also in folgenden drei Punkten: a) Verkürzung der Phosphatfällung, b) Bestimmung der Summe der Phosphate durch Titration, c) Ersatz des Verfahrens von VOLHARD-WOLFF durch ein anderes maßanalytisches oder colorimetrisches Verfahren zur Manganbestimmung. Schließlich sollten alle diese Arbeitsgänge

[1] Mitteilungen der Deutschen Materialprüfungsanstalten, Sonderdruck XXII/1933, 42 (Verlag Springer, Berlin).

so vereinfacht werden, daß ihre Anwendung unter der größtmöglichen Sicherheit für nur kurz angelernte Arbeitskräfte möglich wäre.

I. Versuche mit Lösungen von Magnesium und Mangan.

Um eine durch keine störenden Elemente beeinflußte Grundlage für das titrimetrische Magnesiumbestimmungsverfahren nach der Phosphatmethode zu erhalten, wurden die in Tab. 1 zusammengestellten Versuche

Tabelle 1. *Prüfung der erforderlichen Abstehzeiten bei der Magnesium- und Mangan- . . . fällung als Phosphat.*

a) Bestimmung des Magnesiums in $MgCl_2$-Lösung (1 ml = 1 mg Mg) gewichtsanalytisch als $Mg_2P_2O_7$ nach der Vorschrift von H. und W. Biltz[4] (Versuche* als $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$) mit verschiedenen Abstehzeiten. Rührzeit immer 2 min.

Abstehzeit	24 Std.	2 Std.	30 min	10 min	5 min	2 min
Angewandt mg Mg . . .	20,0	10,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Gefunden mg Mg . . .	20,7 20,3	10,3 10,1 10,15* 10,14*	19,6 19,3	19,5 19,4 19,7	19,4 19,3	19,3 19,4

b) Titration des Mg-Niederschlages. Rührzeit immer 1 min.

Abstehzeit	44 Std.	36 Std.	16 Std.	1 Std.	10 min	2 min
Angewandt mg Mg	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Gefunden mg Mg	19,5 19,5	19,5 19,5	19,5 19,5	19,5 19,6	19,2 19,2	19,5 19,2

c) Bestimmung von Mangan in $MnSO_4$-Lösung (1 ml = 1 mg Mn) gewichtsanalytisch als $Mn_2P_2O_7$ und maßanalytisch nach den Silbernitrat/Persulfatverfahren (Titration mit arseniger Säure) sowie auf acidimetrischem Wege. Rührzeit 2 min.

Abstehzeit	36 Std.	24 Sdt.	2 Std.	30 min	10 min	5 min
Angewandt mg Mn	20,0	20,0	10,0	20,0	20,0	20,0
Gefunden Gewichtsanal. mg Mn . .	20,8 20,8	19.7 20,7	10,13 10,21	20,0 20,5	20,15 20,7	20,8 20,9
Gefunden Persulfatverf. mg Mn . .			10,8 11,0	20,3 20,9	20,8 20,8	21,3 21,1
Gefunden Acidimetr. mg Mn . .	19,5 19,5					

Abstehzeit	2 Minuten (Rührzeit 1 min)
Angewandt mg Mn	20,0
Gefunden Gewichtsanal. mg Mn	20,1 20,1 20,6 20,7
Gefunden Persulfatverf. mg Mn	20,1 20,1 20,1 20,0 19,5 19,6 19,6 19,6
Gefunden Acidimetr. mg Mn	20,2 20,2 20,2 20,0 20,2 19,5 19,9 20,2 19,5

an reinen Lösungen angestellt. Durch Auflösen von Magnesiumchlorid, $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$, und von Mangansulfat, $MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$, in der reinsten Handelsqualität wurden Lösungen mit einem Gehalt von je einem Milligramm Metall auf den Milliliter hergestellt. Insbesondere sollte zunächst der Einfluß der Abstehzeit auf die Vollständigkeit der Abscheidung der Magnesium- und Mangan-Ammoniumphosphate untersucht werden.

Über die Abscheidung von Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat lag schon von anderer Seite eine Reihe Erfahrungen vor. So war z. B. von L. W. WINKLER[1] ein Schnellverfahren zur Bestimmung von Magnesium als $Mg\,NH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ ausgearbeitet worden. Der Verfasser konnte an Erfahrungen anknüpfen, die in den Jahren 1929/30 im Institut für Eisenhüttenkunde an der Bergakademie Clausthal gesammelt wurden und auf Untersuchungen von STAHL und OSANN[2] zurückgingen. Dort war es üblich, das Magnesium in Eisenerzen und Kalksteinen nach einem Schnellverfahren zu bestimmen. Durch starkes Rühren der Magnesiumfällung unter Abkühlung auf Zimmertemperatur gelang es, die Abscheidung so zu beschleunigen, daß nach Erreichung der Zimmertemperatur sofort filtriert werden konnte.

Nach den Vorschriften von H. und W. BILTZ[3] muß sowohl beim Magnesium als auch beim Mangan nach der Fällung als Ammoniumphosphat mindestens 1 Std, besser aber länger gewartet werden. Aus Tab. 1 ergibt sich, daß bei Verkürzung der Abstehzeit von 44 Std auf 2 Std keine Verminderung des Niederschlages eintritt, daß nach der Abstehzeit von 30 min eine geringe Abnahme der Niederschlagsmenge zu verzeichnen ist, die aber bei weiterer Herabsetzung der Abstehzeit auf 2 min konstant bleibt. Bei der Titration des Magnesiumniederschlages wurden nach längeren und kürzeren Abstehzeiten gleichmäßige Werte erreicht, die sich mit den mittleren Werten der gravimetrischen Bestimmungen deckten. Diese Beobachtungen decken sich scheinbar mit denen von P. F. HOLT[4]. Leider sind Einzelheiten aus dem Zentralblatt-Referat nicht ersichtlich.

Die gleichen Versuche wurden auch mit Manganlösungen angestellt. Hierbei wurden auch Titrationsversuche nach dem Silbernitrat/Persulfatverfahren angeschlossen. Wie aus der Tab. 1 ersichtlich ist, konnte hier überhaupt kein Einfluß der Fällungszeit festgestellt werden. Sowohl hier als auch in Tab. 1a wurden je zwei Versuche mit durch Methanol und Aceton bei Zimmertemperatur getrockneten krystallwasserhaltigen

[1] WINKLER, L. W.: Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium. In der Sammlung Böttger-Margosches. F. Encke, Stuttgart, 1931 und 1936.

[2] OSANN, B.: Leitfaden für Gießerei-Laboratorien, Verlag Springer, Berlin.

[3] BILTZ, H. u. W.: Ausführung quantitativer Analysen. Verlag S. Hirzel, Leipzig. 4. Aufl. 1942. Abschnitte über gewichtsanalytische Einzelbestimmungen.

[4] HOLT, P. F.: Analyst. **67**, 256 (1942); durch Chem. Zbl. **114**, II, 152 (1943).

Ammoniumphosphat-Niederschlägen gemacht. Auch hier wurden sehr gute Resultate erzielt. In Tab. 1c sind diese Versuche fortgesetzt. Die Titration der Niederschläge auf acidimetrischem Wege und nach dem Silbernitrat/Persulfatverfahren mit arseniger Säure führte zu praktisch den gleichen Ergebnissen.

II. Versuche an Legierungen.

Zur weiteren Überprüfung des Verfahrens wurden systematische Untersuchungen mit Aluminiumlegierungen ausgeführt, deren Zusammensetzung in Tab. 2 zusammengestellt ist. Diese Angaben stellen Mittel-

Tabelle 2. *Legierungs-Tafel.*

Gattung	Bezeichnung	% Cu	% Mn	% Mg	% Si	% Fe	% Zn	% Ni	Rest Al
AlCuMg	17/39	4,0	0,4	1,0	< 0,4	< 0,5	< 0,1	—	
	17/69	4,0	0,7	0,8	< 0,4	< 0,5	< 0,1	—	
	17/11	4,0	1,0	1,1	< 0,4	< 0,5	< 0,1	—	
	17/30	3,0	0,7	1,5	< 0,4	< 0,5	< 0,1	—	
AlMgSi	19 V	< 0,1	0,8	1,0	< 0,9	< 0,5	< 0,1	—	
AlMgMn	62	< 0,05	1,1	2,1	< 0,3	< 0,4	< 0,1	—	
AlMg	63/03	< 0,05	0,2	3,0	< 0,2	< 0,4	< 0,1	—	
	63/05	< 0,05	0,4	5,0	< 0,2	< 0,4	< 0,1	—	
	63/07	< 0,05	0,4	7,0	< 0,2	< 0,25	< 0,1	—	
AlMg	Dujardin Nr 13	—	0,42	7,05	0,11	0,17	—	—	
AlCuNi	Dujardin Nr 15	4,11	—	1,51	0,19	0,26	—	1,92	

werte für die betreffenden Legierungen der einzelnen Gattungen nach den DIN-Normen dar. Die Legierungen waren sämtlich zu feinen Spänen zerfräst und gut gemischt.

Zunächst wurde an der Legierung 17/39 der Einfluß der Fällungszeit untersucht. Die Bestimmungen erfolgten auf gravimetrischem Wege, um die ausgefällten Mengen genau zu erfassen. Die Titration des Pyrophosphat-Niederschlages wurde nach dem Verfahren von VOLHARD-WOLFF vorgenommen. Auch in Tab. 3 (S. 308) bleiben ebenso wie in Tab. 1 die Werte nach Fällungszeiten von 14 Std bis zu 2 Std konstant. Erst von 30 min an erfolgt eine geringe Abnahme, die dann aber ebenfalls bis 2 min konstant bleibt. Das gleiche gilt auch für die Mangan-Titrationswerte, die langsam von 0,43 auf 0,40 fallen. Die Magnesiumwerte fallen von 1,02 auf 0,98, was noch einigermaßen tragbar ist.

Die Bestimmungen der Tab. 4 und 5 (S. 309 u. 310) erfolgten auf titrimetrischem Wege.

Tabelle 3. *Untersuchung der Legierung 17/39. Einfluß der Abstehzeit. Einwaage 2,000 g. Gehalt 0,45% Mn, 0, 99% Mg.*

Abstehzeit	Auswaage $Mg_2P_2O_7+Mn_2P_2O_7$ mg	titriert ml $KMnO_4$ Lsg.	Daher gefunden % Mn	Daher gefunden % Mg	Abstehzeit	Auswaage $Mg_2P_2O_7+Mn_2P_2O_7$ mg	titriert ml $KMnO_4$ Lsg.	Daher gefunden % Mn	Daher gefunden % Mg
14 Std	115,0	14,5	0,43	1,02	30 min	111,4	14,0	0,42	0,98
	114,0	14,5	0,43	1,01		111,4	14,2	0,42	0,98
	113,6	14,6	0,43	1,00		110,2	14,0	0,42	0,97
	114,6	14,3	0,42	1,02		110,6	14,0	0,42	0,97
	114,2	15,2	0,45	1,00					
6 Std	116,0	14,5	0,43	1,02	10 min	111,2	13,7	0,41	0,98
	116,4	14,4	0,43	1,03		110,6	13,5	0,40	0,98
	116,2	14,6	0,43	1,03		110,6	13,6	0,40	0,98
	114,4	14,6	0,43	1,01		110,6	13,2	0,40	0,98
2 Std	116,0	14,8	0,44	1,02	2 min	111,2	13,8	0,41	0,98
	116,0	14,4	0,43	1,03		110,6	13,0	0,39	0,99
	114,0	14,2	0,42	1,01		111,0	13,6	0,40	0,99
	114,4	14,3	0,42	1,01		110,6	13,5	0,40	0,98

In Tab. 4 sind Legierungen der Gattungen Al-Cu-Mg und Al-Mg-Si untersucht, die eine gute Konstanz der Magnesiumwerte ergaben. Die in Tab. 5 untersuchten Legierungen der Gattungen Al-Mg-Mn und Al-Mg besitzen sehr viel höhere Magnesiumgehalte. Aber auch hier scheint sich das Verfahren zu bewähren, wenn auch die Schwankungen naturgemäß größer sind.

Die mit *Dujardin* bezeichneten Proben (Nr. 20—23) wurden vom Chemikerfachausschuß der Aluminiumzentrale in mehreren Laboratorien analysiert und von der Fa. Dujardin-Düsseldorf vertrieben. Die in der Legierungstafel aufgeführten Daten der Dujardin-Legierungen können daher ein erhöhtes Vertrauen beanspruchen. Die Übereinstimmung mit den nach unserem Verfahren gefundenen Analysenzahlen ist recht gut. Interessant ist auch, daß der Ni-Gehalt von 1,92% in dem Dujardin-Muster Nr. 15 nicht stört.

Bei einer späteren Überprüfung des Verfahrens wurde eine gute Übereinstimmung zwischem den obigen titrimetrischen mit den gravimetrischen Verfahren und den Resultaten nach der Methode von BLUMENTHAL [1] und dem sogenannten Chloratverfahren von K. STEINHÄUSER[6] erzielt. Die von zwei Bearbeitern gefundenen Werte sind in Tab. 6 zusammengestellt. Hier fallen die Werte nach BLUMENTHAL etwas höher aus, als nach den anderen Verfahren. Diese Erscheinung wurde auch an anderer Stelle beobachtet. Eine Erklärung steht noch aus.

Tabelle 4. *Untersuchung von Legierungen der Gattungen Al-Cu-Mg und Al-Mg-Si nach dem Schnellverfahren.*

Nr. 1—6 Legierung 17/11 mit 0,91% Mn und 1,21% Mg
„ 7—12 „ 17/69 „ 0,66% Mn „ 0,91% Mg
„ 13—19 „ 17/39 „ 0,45% Mn „ 0,99% Mg
Einwaage stets 1,000 g

Nr.	Gesamt $0{,}1n\ H_2SO_4$ ml	As_2O_3 Lösung ml	Daher gefunden % Mn	% Mg
1	13,10	9,0	0,90	1,21
2	13,25	9,0	0,90	1,22
3	13,15	9,0	0,90	1,22
4	13,10	9,3	0,93	1,19
5	13,15	9,2	0,92	1,20
6	13,20	9,3	0,93	1,20
7	10,10	6,65	0,67	0,95
8	10,40	6,85	0,69	0,96
9	10,30	7,20	0,72	0,93
10	10,20	6,85	0,69	0,93
11	10,35	7,30	0,73	0,93
12	10,20	6,60	0,66	0,95
13	9,70	4,4	0,44	0,99
14	9,80	4,3	0,43	1,00
15	9,95	4,7	0,47	1,00
16	9,60	4,4	0,74	0,97
17	9,60	4,1	0,41	0,99
18	9,80	4,4	0,44	1,00
19	9,70	4,9	0,49	0,96

Um den Einfluß größerer Zinkgehalte festzustellen, wurden Legierungen der Gattung Al-Zn-Mg mit Zinkgehalten von 4—6% auf ihre Magnesiumgehalte in der flüssigen Schmelze untersucht. In Tab. 7 wurden zunächst anderen Legierungen 5—8% Zink zugesetzt, um den etwaigen Einfluß auf die Magnesiumbestimmungen zu ermitteln. Für diese Legierungen empfiehlt es sich jedoch, das Mangan regelmäßig aus der Summe der gefällten Ammoniumphosphate zu bestimmen, da hierbei das Mangan oft nicht vollständig ausfällt. Um Zink in Lösung zu halten, benutzte man zunächst Weinsäure. Nach dem Bekanntwerden der Arbeit von K. Steinhäuser und K. H. Aust[1] ersetzte man aber die Weinsäure, die einen der Hauptunkostenposten darstellt, durch Citronensäure. Da die hier in Betracht kommenden Legierungen nur kleine Mengen Kupfer enthalten, kann man mit der sehr viel geringeren Menge von einem Zehntel Citronensäure gegenüber der entsprechenden Menge Weinsäure auskommen.

[1] Steinhäuser, K., u. K. H. Aust: Aluminium **24**, 216 (1942).

Tabelle 5. *Untersuchung von Legierungen der Gattungen Al-Mg-Mn, Al-Mg und Al-Cu-Ni nach dem Schnellverfahren.*

Nr. 1— 6 Legierung 61 (Zusammensetzung unbekannt)
„ 7—10 „ 63/03 mit 0,33% Mn und 3,10% Mg
„ 11—14 „ 63/05 „ 0,32% Mn „ 5,05% Mg
„ 15—19 „ 63/07 „ 0,43% Mn „ 7,03% Mg
„ 20—21 Dujardin Nr. 13 „ 0,42% Mn „ 7,05% Mg
„ 22—23 „ Nr. 15 „ 0 % Mn „ 1,51% Mg

Nr.	Einwaage in mg	Gesamt 0,1n H_2SO_4 ml	As_2O_3 Lösung ml	Daher gefunden	
				% Mn	% Mg
1	1000	21,7	11,9	1,19	2,12
2		21,7	11,7	1,17	2,12
3		21,6	11,8	1,18	2,11
4		21,4	12,0	1,20	2,07
5		21,4	12,0	1,20	2,07
6		21.5	11,7	1,17	2,09
7	1000	27,1	3,4	0,34	3,15
8		27,1	3,5	0,35	3,14
9		26,7	2,5	0,25	3,14
10		26,7	2,6	0,26	3,14
11	500	21,4	3,3	0,33	5,07
12		21,4	3,3	0,33	5,07
13		20,3	3,0	0,33	4,81
14		20.2	3,2	0,32	4,77
15	250	15,2	4,3	0,43	7,20
16		15,1	4,4	0,44	7,15
17	500	30,2	4,3	0,43	7,14
18		30,2	4,1	0,41	7,14
19		30,6	4,1	0,41	7,19
20	1000	60,4	—	0,42	7,16
21		59,2	—	0,42	7,02
22	1000	12,9	—	—	1,57
23		12,4	—	—	1,51

Tabelle 6. *Magnesium-Gehalte in Prozenten.*

Probe	Blumenthal gravimetr.	Chloratmethode gravimetr.	Phosphatmethode gravimetr.	Phosphatmethode titrimetr.
17/30	1,41 1,40	1,39 1,38	1,42 1,42 1,42	1,38 1,39 1,39
	1,42 1,42	1,39 1,39 1,38	1,41 1,41 1,41	1,39 1,39

Bei der großen Anzahl von Analysen stellte sich das Auswaschen der Ammoniumphosphat-Niederschläge von überschüssigem Ammoniak mit Methanol als zu teuer heraus. (Man verwendete mit gleicher Menge Wasser verdünntes Methanol, da mit dem unverdünnten leicht etwas von dem Niederschlag durchläuft. Ein Zusatz von Phenolphthalein erlaubt den

Tabelle 7.

Nr.	Probe	Zusammensetzung % Mn	Zusammensetzung % Mg	Einwaage in mg	Gesamt 0,1 n H_2SO_4	für Mn 0,1 n H_2SO_4	für Mg 0,1 n H_2SO_4	Gefunden % Mn	Gefunden % Mg
1	$D_3$19V	0,71	0,79	800	7,7	2,58	5,12	0,71	0,78
2	(5—8% Zink				7,7	2,58	4,62	0,71	0,70
3	zugesetzt)				8,0	2,58	5,42	0,71	0,82
4	63/03	0,33	3,1	800	21,0	1,21	19.8	0,33	3,01
5	(5—8% Zink				21,0	1,22	19,8	0,33	3,01
6	zugesetzt)				20,5	1,21	19,3	0,33	2,93
7	Dujardin Nr. 13	0,42	7,05	1000	56,2	1,53	55,67	0,42	6,76
8	(5—8% Zink				59,2	1,53	57,67	0,42	7,02
9	zugesetzt)				59,0	1,53	57,47	0,42	6,99
10	Al-Zn-Mg 5,9% Zn	1,04	2,27	1000	21,8	3,78	18,02	1,04	2,19
11					22,1	3,78	18,32	1,04	2,22
12					21,7	3,78	17,92	1,04	2,18
13					21,9	3,78	18,12	1,04	2,20

Fortschritt des Auswaschens augenfällig zu verfolgen.) Dagegen war das Auswaschen mit einer fast gesättigten Lösung von Magnesiumammoniumphosphat[1] ebenfalls ohne Verluste für den Niederschlag gut durchführbar und wesentlich billiger. Zur Überprüfung der Sättigung der Waschflüssigkeit mit dem Niederschlag ist jedoch eine Gehaltsbestimmung zu empfehlen.

III. Durchführung der Schnellmethode.

1. Magnesiumbestimmung.

Grundlage: Magnesium wird zusammen mit Mangan in Gegenwart von Aluminium, Eisen und Kupfer usw., die durch Weinsäure oder Citronensäure in Lösung gehalten werden, als Ammoniumphosphat gefällt. Die Summe der Phosphate wird titrimetrisch bestimmt, das Mangan nach seiner Bestimmung von der Summe der Phosphate abgezogen und das Magnesium als Differenz ermittelt.

$$(Mg,Mn)\,(NO_3)_2 + (NH_4)_2\,HPO_4 + NH_4OH = (Mg,Mn)\,NH_4PO_4 + 2NH_4NO_3 + H_2O$$
$$(Mg,Mn)\,NH_4PO_4 + H_2SO_4 = (Mg,Mn)SO_4 + NH_4H_2PO_4$$

Reagenzien:

Weinsäure-Ammoniumphosphatmischung für Ausführung a: 8000 ml Wasser, 2000 ml Salpetersäure (1 + 1), 2000 g Weinsäure p. a., 600 g Ammoniumphosphat. Für Ausführung b werden statt 2000 g Weinsäure 200 g Citronensäure zugesetzt.

Waschflüssigkeit: 100 g $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ in 25 l Wasser lösen unter 4—5 Std starkem Rühren, dann durch Faltenfilter filtrieren. 200 ml dieser Waschflüssigkeit sollen 5—6 mg Magnesium enthalten.

[1] Vgl. Gmelin: Handbuch der Anorganischen Chemie 8. Aufl., Band Magnesium AI S. 350; Hundeshagen F.: Z. öffentl. Ch. 17, 284 (1911).

Eingestellte Schwefelsäure: 1 ml Schwefelsäure = 1 mg Mg; 100 mg Na_2CO_3 verbrauchen dann 22,95 ml H_2SO_4-Lösung.

Eingestellte Natronlauge: 1 ml Natronlauge = 1 ml H_2SO_4-Lösung.

Arbeitsvorschrift: Einwaage: Bei 0,5—3% Magnesium 1 g.
Bei 3—8% Magnesium 0,5 g.

a) für Legierungen der Gattung Al-Cu-Mg, Al-Mg-Si, Al-Mg-Mn, Al-Mg.

1 g feinste Späne werden in 15 ml 25%iger Natronlauge gelöst, mit 5 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd aufgekocht, mit heißem Wasser auf 150 ml verdünnt, durch ein Filter mittlerer Dichte abfiltriert und mit heißem Wasser 3—4 mal gewaschen. Der Niederschlag wird dann mit 30 ml heißer Salpetersäure (D 1,2) in dasselbe Becherglas gelöst. Falls sich der MnO_2-Niederschlag nur schlecht löst, kann man einige Tropfen SO_2-Lösung (5%ig) zusetzen. Das Filter wird mit heißem Wasser 3—4 mal ausgewaschen. Zur Fällung werden 50 ml Weinsäure-Ammoniumphosphat-Mischung und 65 ml konz. Ammoniak (*d* 0,91) zugesetzt. Unter ständigem Rühren wird zum Sieden erhitzt und 1—2 min lang sieden gelassen. Dann überschichtet man etwa 2 cm hoch mit kaltem Wasser und läßt einige Minuten im Kühlbecken absitzen. Der Niederschlag wird bei Schnellanalysen am besten im Phosphor-Filtriergerät[1] unter Zuhilfenahme von Filterschleim und bei Serien-Bestimmungen durch mitteldichte 11 cm-Filter filtriert. Das Überspülen des Niederschlages erfolgt mit 3%igem ammoniakhaltigem Waschwasser, das Ammoniakfrei-Waschen beim Phosphorfiltriergerät durch 6maliges Auswaschen mit je 20 ml Waschflüssigkeit und bei Papierfiltern durch 10—12maliges Auswaschen mit je 10—12 ml Waschflüssigkeit. (Beim Auswaschen mit Methanol kann man 3—4 mal mit kaltem Wasser waschen und dann zum Schluß einmal mit Methanol 1 : 1 und einmal mit Methanol 1 : 2, um das Ammoniak vollständig zu vertreiben.) Der Filterschleim bzw. das Filter wird dann mit dem Niederschlag mit 150 ml Wasser in dem ERLENMEYER-Kolben zerschlagen und mit 20—50 ml eingestellter Schwefelsäure je nach Magnesium- und Mangan-Gehalt angesäuert. Nach Zusatz von 5 Tropfen Methylrot-Indikator wird mit einem Überschuß von eingestellter Natronlauge alkalisch gemacht (b ml) und mit Schwefelsäure (a ml = Gesamtschwefelsäure) auf Rot zurücktitriert.

Für Betriebsschnellanalysen kann der gesamte Mangangehalt, der in einer besonderen Einwaage z. B. nach dem Silbernitrat-Persulfat-Verfahren gleichzeitig ermittelt wurde, abgezogen werden. Die für Mangan abzuziehenden ml H_2SO_4 (c ml; falls eine auf 1 ml = 1 mg Mn eingestellte arsenige Säure verwendet wurde, ist der Prozentgehalt Mn sofort abzulesen) ergeben sich aus der Beziehung 1,00% Mn ··· 4,40 ml Schwefelsäure. Für den Betrieb wird diese Beziehung aus einer Zahlentafel entnommen. Bei erhöhten Ansprüchen an die Genauigkeit wird eine direkte Bestimmung des Mangans im Niederschlag vorgenommen. Dafür wird die obige austitrierte Lösung mit Filterschleim in einen 250 ml-Meßkolben überspült und ein aliquoter Teil z. B. 50 ml = 0,2 g Einwaage im ERLENMEYER-Kolben mit 15 ml Salpetersäure/Schwefelsäure-Mischung versetzt und das Mangan nach Abschnitt 2 bestimmt.

b) für Legierungen der Gattung Al-Zn-Mg.

Die nach a) erhaltene salpetersaure Lösung wird mit 50 ml Citronensäure-Ammoniumphosphat-Mischung versetzt, unter Rühren auf 90—100° C erhitzt, von der Heizplatte genommen, mit 50 ml Ammoniak versetzt, eine halbe Minute kräftig gerührt und 10 min im Kühlbecken stehen gelassen. Dann wird wie unter a) weiter

[1] Filtriergerät für Phosphorbestimmungen im Stahl (vgl. Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium I. Bd., S. 35. Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1939).

gearbeitet. Hierbei muß das Mangan unbedingt nach Bestimmung im Niederschlag abgezogen werden, da es nicht vollständig ausfällt.

$$\textit{Berechnung:}\ \frac{\text{a—b—c}}{\text{g Einwaage} \cdot 10} = = \%\ \text{Magnesium}$$

Fehlerquellen und Bemerkungen:

1. Beim Waschen mit der Waschflüssigkeit wird das Filtrat allmählich durch ausfallendes $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ trübe, da das Filtrat stark ammoniakalisch ist.
2. Die Fällungsbedingungen müssen genau eingehalten werden.
3. Das Auswaschen des Ammoniaks muß sorgfältig ausgeführt werden.
4. Blei und Nickel stören nicht.
5. Die Weinsäure und die Citronensäure sind auf Reinheit zu prüfen.

Dauer: In Al-Cu-Mg-Legierungen 35 min, wenn die Mn-Bestimmung gleichzeitig ausgeführt wird. Mit angeschlossener Mn-Bestimmung 45 min.

In Al-Zn-Mg-Legierungen 45 min.

Genauigkeit: Bei 1—5% Mg-Gehalt ± 3% des gefundenen Wertes.

2. Manganbestimmung.

Arbeitsvorschrift: 0,2 g Späne werden in 10 ml 25%iger Natronlauge in einem 500 ml ERLENMEYERkolben gelöst. Mit 10 ml Schwefelsäure (D 1,4) und 10 ml Sal-

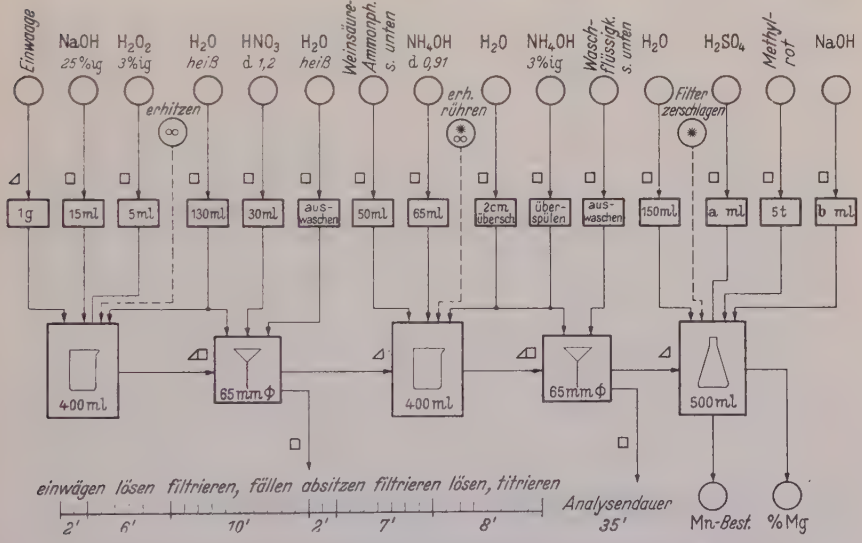


Abb. 1. Magnesiumbestimmung in Aluminiumlegierungen, schematisches Fließbild.

Die Darstellung erfolgte nach der in der Chemischen Fabrik **12**, 433 (1940) angegebenen DIN-Norm 7091, die ursprünglich für großtechnische Prozesse entworfen war. Die Ausgangsstoffe stehen im Oberfeld, die Bestimmungen verlaufen von links nach rechts im Mittelfeld, die Endprodukte stehen im Unterfeld. Die Meßgefäße sind durch liegende Rechtecke dargestellt. Chemische Reaktionen werden als stehende Rechtecke, physikalische Vorgänge als Quadrate gezeichnet. Die Geräte sind durch ihre Symbole wiedergegeben (z. B. Bechergläser, ERLENMEYER-Kolben, Schalen, Trichter). Außerdem sind folgende Kurzzeichen eingeführt: ∞ = Wärmezufuhr, * = mech. Energiezufuhr z. B. Rühren, Schütteln. Für die Kennzeichnung der Aggregate gelten folgende Kurzzeichen: ○ = Gase, ⌴ = Flüssigkeiten, ⊿ = feste Stoffe. In der Zeitachse wird die Dauer der einzelnen Operationen aufgezeichnet, die summiert die Gesamt-Analysendauer ergeben.

Das chematische Fließbild erlaubt einen erschöpfenden Überblick über sämtliche Reagenzien, die erforderlichen Geräte, den Gang der Analyse und ihre Zeitdauer.

petersäure (D 1,2) wird vorsichtig angesäuert und zum Sieden erhitzt. Die klare Lösung wird mit 50 ml Wasser verdünnt und mit 10 ml 0,1 n Silbernitratlösung und 20 ml 20%iger Ammoniumsulfatlösung versetzt. In etwa 2—3 min wird auf 90° C erhitzt. Die heiße Lösung wird in fließendem Wasser auf etwa 20° C abgekühlt und nach Zusatz von 12 ml 0,1 n Natriumchloridlösung mit arseniger Säure bis zur Farblosigkeit titriert.

Titerstellung: Die Einstellung der arsenigen Säure wird am besten mit Standard-Legierungen ausgeführt. Ist analysenreines trockenes Arsentrioxyd vorhanden, so kann man auch dieses als Urtitersubstanz verwenden. Für 1000 ml Lösung werden 3,601 g As_2O_3 mit wenig Wasser unter Zusatz von 12 g Natriumbicarbonat auf 1000 ml gelöst. 1 ml = 1 mg Mn. Besser verwendet man eine 5mal so schwache Lösung. 5 ml As_2O_3-Lösung entsprechen dann 1 Mg mn, so daß man bei 0,2 Einwaage aus den abgelesenen ml sofort die Zehntelprozente ablesen kann.

Zusammenfassung.

1. Aus den Versuchen an synthetischen Lösungen geht hervor, daß eine Abkürzung der Phosphatfällung auf wenige Minuten zulässig ist. Die Titration der Ammoniumphosphate des Mangans und des Magnesiums auf acidimetrischem Wege ist möglich. Auch für zink- und nickelhaltige Legierungen ist das Verfahren anwendbar.

2. Für die Manganbestimmung gibt das Silberpersulfat-Verfahren gute Ergebnisse. Das Mangan kann für die Schnellbestimmungen aus der Sondereinwaage ermittelt werden und von der Summe der Phosphate in Abzug gebracht werden. Hierdurch kann das Verfahren in 35 min ausgeführt werden. Nur für die zinkhaltigen Legierungen der Gattung Al-Zn-Mg ist die Bestimmung des Mangans im Niederschlag zu empfehlen.

3. Eine genaue Arbeitsvorschrift mit Berücksichtigung der technischen Maßnahmen für die Serienbestimmungen und die Schnellanalyse der Legierungen der Gattungen Al-Cu-Mg, Al-Mg-Si, Al-Cu-Ni, Al-Mg-Mn, Al-Mg und Al-Zn-Mg wird angegeben.

4. Ein schematisches Fließbild für das Schnellverfahren zur Magnesiumbestimmung in Aluminiumlegierungen wird mitgeteilt.

Dr. Ing. H. U. VON VOGEL, (20a) Waldgut Nienfeld, Pohle über Bad Münder/Deister.

Die Zersetzung von $CaCO_3$ beim Erhitzen.

Von

ERNST JÄNECKE.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 26. September 1949.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung in dieser Zeitschrift[1] veröffentlicht GEORG LOCKEMANN, um die Analytiker vor Fehlschlüssen zu warnen, Versuche über das Glühen von Calciumoxalat. Auch bei länge-

[1] Diese Z. **129**, 213 (1949).

rem Glühen verlor dieses meistens nicht so viel an Gewicht wie der Bildung von Calciumoxyd entsprochen haben würde. LOCKEMANN wirft die Frage auf, ob das mehrfach erhaltene Produkt, das die Zusammensetzung $CaO \cdot CaCO_3$ hat, eine einheitliche Verbindung ist oder ein Gemisch. Die Zersetzung von Calciumoxalat beim Erhitzen führt über das Calciumcarbonat.

Zum Verständnis der Umsetzung, die beim Erhitzen von $CaCO_3$ eintritt. sind phasentheoretische Betrachtungen heranzuziehen. Als Gleichgewicht dreier Phasen; festes $CaCO_3$, festes CaO, gasförmiges CO_2, bei zwei Komponenten CaO und CO_2 ist es monovariant. Von den beiden das Gleichgewicht bestimmenden Zustandsgrößen Druck und Temperatur, kann demnach der Wert einer willkürlich gewählt werden, wodurch der der anderen beim Gleichgewicht festliegt. In einer ebenen $P\,T$-Darstellung ergibt sich alsdann, wie für alle monovarianten Gleichgewichte, auch in diesem Falle eine Kurve. Diese Kurve für $CaCO_3 + CaO + CO_2$ wurde bestimmt[1] für Temperaturen von 500° bis 1000° und ergab dabei Gleichgewichtsdrucke von 0,11 mm bis 2710 mm. Für 898° war der Druck 760 mm. Es läßt sich auch eine mathematische Gleichung für die Kurve angeben, bei der $\log p$ mit der absoluten Temperatur in Beziehung steht. In der Abb. 1 ist schematisch die Darstellung zwischen p und T wiedergegeben. Bei den Werten von Druck und Temperatur, die *auf* der Kurve liegen, besteht also das Gleichgewicht $CaCO_3 = CaO + CO_2$. Hat man Werte von p und T, die *unterhalb* der Kurve liegen, so gilt die Umsetzung von links nach rechts in der Gleichung. Die Fläche unterhalb der Kurve entspricht also dem Gleichgewichte $CaO + CO_2$. Liegen die Werte von p und T *oberhalb* der Kurve, so geht die Umsetzung in der Gleichung von rechts nach links. Es bildet sich $CaCO_3$ aus den Komponenten. Man hat also ein Gebiet von $CaCO_3$.

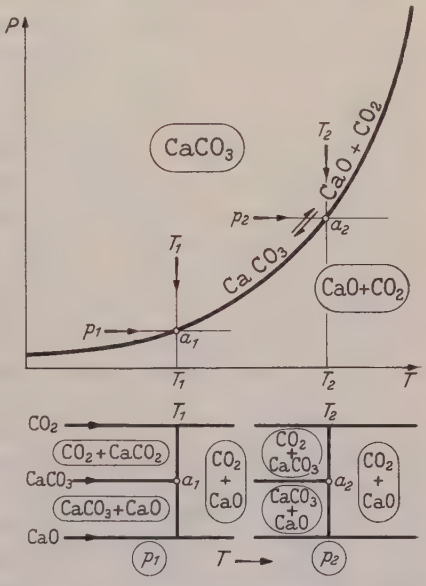


Abb. 1 u. 2. Schematische Gleichgewichtsdarstellung.
Abb, 1. P—T Drucktemperatur.
Abb. 2. X—T Mischungsverhältnis-Temperatur

[1] Tab. LANDOLT-BÖRNSTEIN II 1406: J. JOHNSTON: Jones. amer. chem. Soc. **32**, 190 (1938).

Besteht Überschuß von CaO oder CO_2, so sind diese mit $CaCO_3$ zusammen am Gleichgewicht beteiligt.

Es ergibt sich also für zwei Gleichgewichte mit den Werten p_1 T_1 und p_2 T_2 folgendes: wird $CaCO_3$ bei einem *konstanten* Kohlensäure*druck* von der Größe p_1 erhitzt, so zersetzt es sich bei der Temperatur T_1 in CaO + + CO_2. Man kommt auf der horizontalen p_1 aus dem Gebiet $CaCO_3$ in Punkt a_1 der Abb. 1 in das Gebiet CaO + CO_2. Die Temperatur T_1 bleibt solange konstant, bis alles $CaCO_3$ umgewandelt ist. Erst dann steigt die Temperatur. Die Gewichtsmenge des Festen ist von $CaCO_3$ auf CaO gefallen. Bei einem Druck von p_2 ist T_2 die zugehörige Temperatur, entsprechend a_2 der Abb. 2. Wenn andererseits bei *konstanter Temperatur* T_1 durch Volumvergrößerung der Druck verringert wird, so findet in a_1 bei p_1 eine Umsetzung von $CaCO_3$ statt. Jetzt bleibt der Druck von p_1 solange konstant, bis alles $CaCO_3$ zersetzt ist, erst dann findet bei weiterer Volumvergrößerung eine Druckerniedrigung statt. Ist T_2 die Temperatur, so ist entsprechend dem Punkte a_2 der zugehörige Druck p_2.

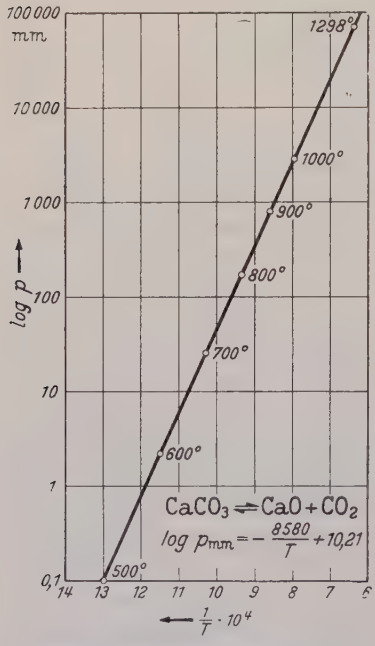


Abb. 3. Quantitative Gleichgewichtsdarstellung wenn die Ordinaten $log\ P$ und $\frac{1}{T}$ sind.

In der Abb. 2 ist für variable Temperatur die sich ergebende Darstellung in Bezug auf die Reaktion $CaCO_3 = CaO + CO_2$ für die beiden Drucke p und T und die Zusammensetzung angegeben. In molekularer Darstellung liegt die Gerade für $CaCO_3$ in der Mitte zwischen den Geraden für CaO und CO_2. Sie verschwindet in a_1 und a_2 für die Gleichgewichte oberhalb T_1 beim Druck p_1 und T_2 bei p_2. Oberhalb T_1 bzw. T_2 liegt das Gebiet von CaO + CO_2, unterhalb die beiden Gebiete von CO_2 + $CaCO_3$ und $CaCO_3$ + CO. Diese Auseinandersetzung gibt das Verhalten an, wenn die Atmosphäre, in der die beiden festen Körper $CaCO_3$ und CaO sich befinden, reine Kohlensäure ist.

Es leuchtet ein, daß sich die Temperaturwerte der Zersetzung erniedrigen, wenn die Kohlensäure mit anderen Gasen, z. B. Luft gemischt ist. Alsdann ist der Partialdruck von CO_2 maßgebend und für p_1 und p_2 einzusetzen. Dadurch erklärt sich auch zwanglos das Verhalten von

$CaCO_3$ beim Erhitzen an der Luft. In offenen Gefäßen, wobei die sich bildende Kohlensäure leicht weggeführt werden kann, ist der Partialdruck niedrig und dementsprechend auch die Temperatur des Beginns der Zersetzung. Diese ist auch von der sonstigen Versuchsanordnung abhängig. Hohe Zersetzungsgefäße, die die sich bildende Kohlensäure leichter unvermischt halten, führen zu höheren Zersetzungstemperaturen. Begünstigt wird noch die Zersetzung, wenn die Kohlensäure durch absorbierende Substanzen die um die Gefäße gelegt werden, verringert wird. Es leuchtet weiter ein, daß die Zersetzung auch nicht bei einer bestimmten Temperatur vollständig eintritt, da der Kohlensäuredruck nicht konstant ist und mit steigenden Partialdruck bei fortschreitender Erhitzung ebenso wie die Temperatur steigt. Außer von der Versuchsanordnung ist die Stärke der Zersetzung natürlich auch von der Zeit abhängig, während der die Erhitzung erfolgt. So erklären sich die jeweils gebildeten Mengen CaO. Was sich bildet, sind also Gemenge von $CaCO_3$ mit CaO und keine Verbindungen, auch wenn sie durch bestimmte Formeln ausgedrückt werden können. Das Auftreten bestimmter Verbindungen würde andere Zustandsbilder ergeben, als es Abb. 1 angibt.

Es ist noch hinzuzufügen, daß Bock[1] $CaCO_3$ unter Druck von 110 Atmosphären CO_2 bei 1298° klar geschmolzen hat und mit CaO ein Eutektikum fand. Wäre $CaO \cdot CaCO_3$ eine Verbindung, so würde sich diese auch hierbei gezeigt haben.

Der Vollständigkeit halber ist das $P\,T$-Gleichgewicht $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$ in der Abb. 3 mit den Koordinaten $1/T$ und $\log P$mm dargestellt. Die Gerade $\log p = -8580/T + 10{,}21$ gibt, wie die Abb. 3 zeigt, mit ziemlicher Genauigkeit das Gleichgewicht wieder, um den Punkt bei 1298° für das Schmelzen, zeigt sich etwas größere Abweichung.

Prof. Dr. phil. Dr. Ing. e. h. Ernst Jänecke, (17a) Heidelberg, Rosenbergweg 3.

Aus dem Chem. Laboratorium der Firma Friedr. Blasberg, Solingen-Merscheid.

Eine Farbreaktion zum Nachweis des Hydrogensulfid-Ions.

Von

Artur Kutzelnigg.

(Eingegangen am 29. Oktober 1949.)

Obwohl zahlreiche Reaktionen zum Nachweis des *Sulfid*-Ions zur Verfügung stehen und auch eine Reaktion auf *Polysulfid*-Schwefel bekannt ist[2], fehlt anscheinend bis jetzt ein spezieller Nachweis für das Hydrogen-

[1] Bock, H. E.: neues Jahrb. für 1912, I, 91; Tab. Landolt-Börnstein I, 340.

[2] Mit Kobalt-Dimethylglyoxim-Anilin Rotviolettfärbung, die bei Gegenwart eines Überschusses an Polysulfid in Blau übergeht (zitiert nach F. Feigl, Tüpfelanalyse, S. 318).

sulfid-Ion, wie das „Hydrosulfid"- oder „Sulfhydrat"-Ion nach der neuen Nomenklatur zu bezeichnen ist.

Bei dem Versuche, geringe Spuren von gelöstem Eisen in Natriumsulfidlösungen nachzuweisen, trat unter Umständen auf Zusatz von α-Nitroso-β-Naphthol-Lösung intensive Blaugrünfärbung auf. Es zeigte sich jedoch, daß diese Färbung nicht durch Eisen (II)-Ion verursacht war[1], sondern durch Hydrogensulfid-Ion, wodurch eine Nachweismöglichkeit für dieses Ion gefunden war.

Im Verlaufe einer näheren Untersuchung der Reaktion wurden nachfolgende Ergebnisse erhalten:

Das Reagens, α-Nitroso-β-Naphthol war ein Präparat von Merck. Es wurde im allgemeinen als hundertelmolare Lösung in Alkohol verwendet (1,73 g/l). Die Lösung war rotbraun gefärbt. Auch Lösungen in Methanol oder Aceton waren geeignet. Die citronengelb gefärbte wäßrige Lösung zu verwenden, ist wegen des zu geringen Reagensgehaltes nicht zweckmäßig. Lösungen in Chloroform oder Methylenchlorid erwiesen sich als nicht brauchbar, da auch beim kräftigen Schütteln nur schwache Reaktion mit der wäßrigen Lösung eintrat.

Wesentlich ist, daß die Blaugrünfärbung nur bei p_H-Werten zwischen 9 und 10 auftritt. Dieses p_H-Intervall entspricht, wie Versuche ergaben, dem Umschlagsgebiet bei der Titration von Schwefelnatriumlösung mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure bei Erreichung der Hydrogensulfidstufe. Der p_H-Wert wurde mit Lyphanpapier bestimmt. Auch H. T. S. BRITTON[2] gibt für zehntelmolare NaHS-Lösung einen p_H-Wert von 10 an.

Die Reaktion wurde mit Lösungen geprüft, die entweder durch Ansäuern von Natriumsulfidlösung oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Natronlauge bereitet waren. Auch festes Natrium-, Ammonium- und Bariumsulfhydrat wurden als Ausgangsstoffe benutzt.

Nach längerem Stehen an der Luft oder nach starker Verdünnung geben auch Schwefelnatriumlösungen, die sich sonst nur gelbgrün färben mit α-Nitroso-β-Naphthol-Lösung die Blaugrünfärbung. Die Erklärung

---

[1] Über α-Nitroso-β-Naphthol als Reagens auf Eisen vgl. M. ILINSKI und G. v. KNORRE, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 2729, 2734 (1885), vgl. diese Z. **25**, 406 (1886); G. v. KNORRE, Chem. Ind. **10**, 142 (1887), vgl. diese Z. 28, 234 (1889). Leitungswasser, das 3 mg Eisen im Liter als Hydrogencarbonat enthält, gibt mit einer Lösung von α-Nitroso-β-Naphthol eine deutliche Grünfärbung (zitiert nach GMELIN, Fe, B, S. 793).

Nach eigener Erfahrung tritt die Reaktion nur in schwach saurer, z. B. mit Natriumacetat gepufferter Lösung ein. Sie ist übrigens gut brauchbar zum Nachweis geringer Eisenmengen in konzentrierten Zinklösungen, der sonst Schwierigkeiten bereitet.

[2] BRITTON, H. T. S.: Hydrogen Ions, London 1932, S. 360. zitiert nach BRENNECKE, „Schwefelwasserstoff als Reagens in der analytischen Chemie".

ist, daß sich unter diesen Umständen infolge der Einwirkung der Luftkohlensäure oder durch Hydrolyse Hydrogensulfid bildet. In der Tat zeigten die Lösungen, die sich blaugrün färbten, nicht mehr p_H-Werte von 12—13 sondern von 9—10.

Die Färbung ist nur kurze Zeit haltbar. Sie bleicht einerseits rasch aus, geht aber andererseits unter Umständen in braune Töne über. Bei Verwendung verdünnter Lösungen, z. B. zweihundertelmolarer NaHS-Lösungen kann man deutlich beide Vorgänge unterscheiden. Die Braunfärbung erfolgt unter dem Einfluß der Luft. Im offenen Reagensglas bildet sich oben allmählich eine braune Zone aus, die nach unten wandert. Bei Luftabschluß ist nur allmähliches Ausbleichen, ohne Braunfärbung zu beobachten. Zusatz von Kochsalz oder Ammoniumchlorid beschleunigt die Entfärbung. Bei stärkeren Lösungen, die übrigens einen höheren Reagenszusatz erfordern, beobachtet man statt des Ausbleichens eine Trübung. Die Farbe erscheint zunächst in der Aufsicht noch grün, ist aber in der Durchsicht bereits weinrot.

Schüttelt man eine gesättigte Lösung von NaHS mit einer Lösung des Reagenses in Aceton, so geht die Grünfärbung in den Aceton über, der sich in diesem Fall mit der wäßrigen Phase nicht mischt.

Als Ursache der Blaugrünfärbung kann man einen Reduktionsvorgang vermuten. Dafür spricht u. a., daß eine Lösung von α-Nitroso-β-Naphthol die durch Zugabe eines Ammoniak-Ammoniumchloridpuffers auf einen p_H-Wert von 9 gebracht wurde, unter Umständen auch durch Natrium-Dithionit (Natriumhydrosulfit) vorübergehend grün gefärbt wird. Es ist bekannt, daß das Endprodukt der Reduktion mit Natriumhydrosulfit die farblose 2-Oxy-1-Amino-naphthalin-4-Sulfosäure ist[2]. Es müßte sich also um ein unbeständiges Zwischenprodukt handeln.

Erwähnenswert ist noch, daß bei der Chromatographie der grünen Lösung auf einer Tonerdesäule eine hellblaue Zone auftritt.

β-Nitroso-α-Naphthol reagiert unter den gleichen Umständen langsamer als α-Nitroso-β-Naphthol.

Mit organischen Verbindungen, die die SH-Gruppe tragen, wurden nur orientierende Versuche unternommen. Weder Cysteinchlorhydrat noch Thionalid gaben die Grünfärbung. Jedoch ist bemerkenswert, daß Cysteinchlorhydratlösung, die durch Zugabe von Natriumhydroxyd auf p_H 9 gebracht wurde, mit dem Reagens eine orange-gelbe Färbung gibt, die ebenfalls unbeständig ist und, wie die Grünfärbung, bei Luftabschluß ausbleicht und bei Luftzutritt in Braun übergeht.

Was die Empfindlichkeit der Reaktion zwischen Hydrogensulfid-Ion und α-Nitroso-β-Naphthol-Lösungen betrifft, so wurde im Reagensglas-

[1] Grandmougin: J. prakt. Chem. (2) 76, 136. Zitiert nach Beilstein, VII S. 713.

versuch eine Grenzkonzentration von 4 mg HS′ pro Liter (m/8000 NaHS) festgestellt, was bedeutet, daß in 10 ml noch 20 γ HS erfaßbar sind. Bei sehr verdünnten Lösungen tritt die Färbung mit Verzögerung von einigen Minuten auf.

Unter Verwendung einer alkoholischen Lösung von α-Nitroso-β-Naphthol als Indikator läßt sich die Titration von Natriumsulfid mit verdünnter Schwefelsäure durchführen.

Beispiel: 25 ml annähernd zehntelnormaler Schwefelnatriumlösung verbrauchten mit Phenolphthalein als Indikator 13,4 ml 0,1 n Schwefelsäure bis zum Umschlag rot-farblos (p_H 8,2—9,8), mit 4 Tropfen alkoholischer α-Nitroso-β-Naphthollösung bis zum Umschlag gelblichgrün-blaugrün 13,5 ml (p_H 9,1). Setzt man außerdem Phenolphthalein zu, so kann man auf den Umschlag rot-grün statt rot-farblos titrieren.

Dr. Ing. habil. Artur Kutzelnigg, (22a) Solingen-Ohligs, Goldstraße 3.

Aus der Abteilung für spez. analyt. Chemie der Technischen Hochschule Hannover.

Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums.

19. Mitteilung.

Über die Löslichkeit von Re_2O_7 in Alkalisulfid- und Alkalipolysulfidlösungen.

Von

Wilhelm Geilmann und Helmut Bode.

(Eingegangen am 25. Oktober 1949.)

Für die Trennung des Rheniums von Molybdän und anderen Sulfosalzbildnern ist die Behandlung mit Alkalisulfidlösungen mehrfach vorgeschlagen [1,2]. Bei der Nachprüfung konnte jedoch eine völlige Trennung vom Molybdän nicht erreicht werden. Abgesehen von dem zur Fällung des Rheniums erforderlichen Zeitraum (bis zu mehreren Tagen) waren stets 0,21—0,26 mg Re pro 100 ml Flüssigkeit gelöst, während der Re_2S_7-Niederschlag durch entsprechende Molybdänmengen verunreinigt blieb, da ein völliges Auswaschen nicht möglich war. Die scheinbar guten Trennungsergebnisse sind durch Fehlerkompensation bedingt.

Um grundsätzlich die Unbrauchbarkeit derartiger Trennungsverfahren zu erweisen, wurde versucht, die Löslichkeit des Re_2S_7 in Alkalisulfidlösungen zu ermitteln. Um eine Einstellung des Gleichgewichtes möglichst von beiden Seiten zu erreichen, wurde sowohl frisch gefälltes Re_2S_7 als auch eine Perrhenatlösung mit Alkalisulfidlösung behandelt.

[1] Müller, J. H., u. W. A. La Lande: J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2376 (1933).
[2] Voigt, A.: Z. anorg. Chemie **249**, 225 (1942).

Folgende Alkalisulfidlösungen kamen zur Verwendung:

1. 0,25 m $Na_2S \cdot 9H_2O$-Lösung, bereitet aus einer etwas stärkeren und jodometrisch titrierten Lösung durch Verdünnen mit der berechneten Menge an ausgekochtem Wasser.

2. 0,25 m Na_2S_2-Lösung. Natriumcarbonat wurde mit Schwefel im Molverhältnis 4 : 7 gemischt, vorsichtig ohne stärkeren Schwefelabbrand verschmolzen und in der berechneten Menge ausgekochten und erkalteten Wassers gelöst[1].

3. 0,25 m Na_2S_4-Lösung. Die tief gelbe Lösung wurde durch Aufnehmen einer Schmelze gleicher Gewichtsteile Na_2CO_3 und Schwefel mit ausgekochtem Wasser erhalten[1].

4. 0,25 m $(NH_4)_2\ S_2$-Lösung. 0,25 m NH_3-Lösung wurde völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann mit dem gleichen Volumen 0,25 m NH_3-Lösung verdünnt.

5. 0,25 m gelbes Schwefelammonium, dadurch erhalten, daß in Lösung 4 Schwefel eingetragen wurde, bis das Verhältnis NH_4 : S 1 : 1 betrug.

6. 0,25 m Ammoniumpolysulfidlösung, bereitet durch Zugabe von Schwefel zur Ammoniumsulfidlösung 4, bis das Verhältnis von NH_4 : S 1 : 2 betrug.

7. Konzentriertes Ammoniumsulfid, erhalten durch Sättigung von konzentriertem Ammoniak (0,91) mit H_2S und Verdünnen mit dem gleichen Volumen konzentrierter NH_3-Lösung.

Zu jeweils 100 ml dieser Lösungen wurde entweder frisch gefälltes Re_2S_7, (etwa 5 mg) gegeben (Reihe A) oder 1 mg Re gelöst als K Re O_4 in wenig Wasser (Reihe B). Die verschlossenen Flaschen wurden dann bei Zimmertemperatur (18—22°) mehrere Wochen auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Von Zeit zu Zeit wurden etwa 20 ml durch ein Kollodiumfilter abgesaugt, um ein Durchgehen kolloider Teile möglichst auszuschließen. In 10 ml der völlig klaren Filtrate wurde der Rheniumgehalt dann colorimetrisch nach Überführung in das Rhodanid bestimmt.

Die Ergebnisse dieser ausgedehnten Versuchsreihen sind in Tab. 1 (S. 322) zusammengestellt.

Es zeigt sich, daß $Re_2\ S_7$ in Alkalisulfidlösungen merklich löslich ist. Natriumsulfid wirkt stärker als Ammoniumsulfid, Polysulfide scheinen etwas weniger zu lösen. Am wenigsten löst eine konzentrierte Ammoniumsulfidlösung. Ein wirkliches Gleichgewicht ist auch nach 30 Tagen noch nicht erreicht, wie die Zunahme des gelösten Re erweist. Ob die Unterschiede im Endergebnis durch wirkliche Gleichgewichte oder Verzögerung der Löslichkeit bedingt sind, bleibt dahingestellt.

[1] Es wurden trotz etwas unsicherer Zusammensetzung und dem Gehalt an Sulfat bzw. Sulfit die Heparschmelzen anstatt der reinen Verbindungen gewählt, da jene in der praktischen Analyse allein zur Anwendung kommen.

Tabelle 1. *Löslichkeit von Re_2S_7 in Alkalisulfidlösungen.*

Lösung	Reihe	Zeit 3h	1 Tag	2 Tage	4 Tage	12 Tage	30 Tage	Gelöst pro 100 ml
1. 0,25 m Na_2S	A	10 γ	14 γ	18 γ	20 γ	26 γ	31 γ	0,31 mg
	B	96 „	88 „	—	84 „	80 „	80 „	0,80 „
2. 0,25 m Na_2S_2	A	4 „	9 „	10 „	11 „	12 „	14 „	0,14 „
	B	—	94 „		90 „	90 „	88 „	0,88 „
3. 0,25 m Na_2S_4	A	9 „	—	13 „	13 „	14 „	15 „	0,15 „
	B	92 „	91 „	—	87 „	80 „	80 „	0,80 „
4. 0,25 m $(NH_4)_2S$	A	—	—	3.3„	7.4„	6.8„	13 „	0,13 „
	B	—	—	97 „	90 „	88 „	90 „	0,90 „
5. 0,25 m Gelbes	A	—	—	3.2„	3.5„	6.4„	11 „	0,11 „
$(NH_4)_2S_2$	B	—	—	96 „	96 „	—	95 „	0,95 „
6. 0,25 m Gelbes	A	—	—	3.5„	3.8„	4.1„	6 „	0,06 „
$(NH_4)_2S_x$	B	—	—	99 „	96 „	—	92 „	0,92 „
7. Konz. $(NH_4)_2S$	A	—	—	3.9„	4. „	4. „	3.5„	0,04 „
	B	—	—	48 „	28 „	23 „	24 „	0,24 „

Die Ausfällung des Perrhenates (Reihe B) erfolgt langsam und ist nach 30 Tagen bei weitem nicht vollendet. Am günstigsten verhält sich konzentrierte Ammonsulfidlösung, obgleich auch hier merkliche Rheniummengen in Lösung bleiben.

Der Versuch, in der Wärme die Gleichgewichtseinstellung zu beschleunigen, ist gleichfalls erfolglos. In 100 ml 0,25 m Na_2S-Lösung (wie 1) wurden, nachdem 5 mg Rhenium als frisch gefälltes Re_2S_7 (Reihe A) oder als $KReO_4$ (Reihe B) zugesetzt waren, 7 Tage lang täglich 9—10 Std im siedenden Wasserbade erhitzt. Anschließend blieben die Gefäße 28 Tage bei Zimmertemperatur (etwa 20°) bei häufigem Umschütteln stehen. Reihe A enthielt jetzt pro 100 ml 0,38 mg Re gelöst, während in Reihe B sogar 4,20 mg enthalten waren.

Bei der Verlängerung des Versuches auf 8 Wochen, wobei während der ersten 4 Wochen täglich 9—10 Std erhitzt wurde, waren bei Reihe A 0,39 mg Re und bei Reihe B 0,47 mg in 100 ml gelöst, also ist die Einstellung eines Gleichgewichtes nahezu erreicht.

Wenngleich die Versuche eine Bestimmung der wirklichen Löslichkeit des Re_2S_7 nicht ermöglichten, so zeigen sie doch zur Genüge, daß Re_2S_7 in den verschiedensten analytisch verwandten Alkalisulfidlösungen merklich löslich ist, daß die Löslichkeit für anspruchsvollere Analysen ins Gewicht fällt und daß, entsprechend älteren Beobachtungen, die Fällung von Re_2S_7 aus Perrhenatlösungen äußerst langsam quantitativ erfolgt.

Für weniger hohe Ansprüche könnte an die Verwendung von Alkalisulfidlösungen zur Trennung von gefälltem Re_2S_7 von den Sulfosalzbildnern wie Mo, As, Sb usw. gedacht werden, wenn nicht die Gefahr bestände, daß die Löslichkeit des Re_2S_7 in den entstandenen Sulfosalzlösungen merklich vergrößert wird. Vor allem bei Gegenwart größerer

Mengen, etwa 0,5—1 g As, Sb, Sn und Mo, wurden wesentlich höhere Re-Mengen gelöst, als nach den Löslichkeitsversuchen zu erwarten war.

Daher sollte grundsätzlich auf die Verwendung sulfalkalischer Lösungen zur Trennung von gefälltem Re_2S_7 und den Sulfiden von As, Sb, Sn, Mo u. a. verzichtet werden.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß Re_2S_7 in den analytisch verwandten Alkalisulfidlösungen merklich löslich ist, und daß ihre Verwendung zu Trennungen nicht zu empfehlen ist.

Prof. Dr. W. Geilmann, (20a) Hannover, Blumenhagenstraße 6.

Aus der Abteilung für spez. analyt. Chemie der Technischen Hochschule Hannover.

Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums.

20. Mitteilung.

Über die Abtrennung des Rheniums durch Destillation.

Von

Wilhelm Geilmann und Helmut Bode.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 25. Oktober 1949.)

Zur Abtrennung des Rheniums von verschiedenen Elementen, vor allem zum Nachweis geringster Mengen, sind Destillationsverfahren bereits mehrfach vorgeschlagen worden.[1] Rhenium läßt sich aus schwefelsaurer Lösung durch Halogenwasserstoff oder als Re_2O_7 verflüchtigen; beide Möglichkeiten werden ausgenutzt.

A. Die Abtrennung durch Destillation im HCl-Strom.

Bereits 1931[2] wurde die Abtrennung des Rheniums durch Destillation aus schwefelsaurer Lösung bei einer Temperatur von 180—200° C im feuchten Chlorwasserstoffstrom empfohlen und gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Destillation im wesentlichen durch die gleichzeitig übergehende Wassermenge bedingt ist, die pro Stunde 150—200 ml betragen soll. Bei der Übernahme dieses für Rheniummengen bis zu 0,2 g entwickelten Verfahrens auf den Nachweis von Rheniummengen unter 0,2 mg neben 10 g und mehr an Sulfaten begleitender Elemente durch L. C. Hurd[3], gelang das Übertreiben des Rheniums nicht vollständig, ein

[1] Gmelins Handbuch der anorg. Chemie System Nr. 70 Rhenium 1941, Seite 75/76.

[2] Geilmann, W., u. E. Weibke: Z. anorg. Chem. **199**, 120 (1931); vgl. diese Z. **90**, 32, 230 (1932).

[3] Hurd, L. C. u. C. F. Hiskey: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **10**, 625 (1938).

Befund, der nach unseren Erfahrungen nicht berechtigt ist. Bei Verwendung der seinerzeit beschriebenen Destillationsapparatur[1], 40—50 ml 80%iger H_2SO_4, einer um 190° liegenden Destillationstemperatur und einem Durchsatz von 130—150 ml Wasser wurden nach Destillation im HCl-Strom die in Tab. 1 zusammengefaßten Werte erhalten.

Die angeführten Ergebnisse (Tab. 1) zeigen, daß die Destillation im feuchten Chlorwasserstoffstrom die Abtrennung auch geringer Rheniummengen von einem erheblichen Überschuß an Begleitstoffen ermöglicht. Die beobachteten Fehler sind größtenteils nicht auf unvollständige Abtrennung, sondern auf Fehler in der eigentlichen Rheniumbestimmung zurückzuführen, denn in den Destillationsrückständen war Re fast niemals nachzuweisen.

Tabelle 1. *Destillation kleiner Rheniummengen im Chlorwasserstoffstrom.*

Destillationsgut	Rhenium zugesetzt	Rhenium gefunden	Fehler mg	Fehler %
80%ige H_2SO_4	1,090 mg	0,993 mg	— 0,007	— 0,7
	0,500 „	0,485 „	— 0,015	— 3,0
	0,100 „	0,108 „	+ 0,008	+ 8,0
	0,020 „	0,019 „	— 0,001	— 5,0
80%ige H_2SO_4 + 5 g Na_2SO_4	1,000 „	1,010 „	+ 0,010	+ 1,0
	0,500 „	0,490 „	— 0,010	— 2,0
	0,250 „	0,257 „	+ 0,007	+ 2,8
	2,550 „	2,553 „	+ 0,003	+ 0,1
	0,750 „	0,735 „	— 0,015	— 2,0
	0,500 „	0,505 „	+ 0,005	+ 1,0
80%ige H_2SO_4 + 10 g $PbSO_4$	10,000 „	9,85 „	— 0,15	— 1,5
	10,000 „	9,94 „	— 0,06	— 0,6
	1,350 „	1,34 „	— 0,01	— 0,8
80%ige H_2SO_4 + 10 g Röststaub[1]	1,500 „	1,482 „	— 0,018	— 1,2
	2,500 „	2,55 „	+ 0,05	+ 2,0

Zur Ermittlung der Geschwindigkeit des Rheniumüberganges unter den angegebenen Bedingungen wurde das Destillat in Fraktionen von je 50 ml aufgefangen und jedesmal der Rheniumgehalt bestimmt, wobei die Zahlen der Tab. 2 erhalten wurden. Die Ergebnisse der Destillationen 1—3 wurden bei Verwendung von 80%iger Schwefelsäure erhalten, während bei Versuch 4 außerdem noch 5 g Na_2SO_4 in den Kolben gegeben waren. Die Zahlen geben die übergegangenen Mengen in % an.

[1] Der angewandte Röststaub bestand aus Alkalisulfat, Aschebestandteilen und Kohle, sowie den Oxyden und Sulfaten von Eisen, Zink, Nickel, Kobalt, Kupfer und wenig Arsen. Er war frei von Molybdän und Rhenium.

In 1½ Std gehen aus 80%iger Schwefelsäure 97—98% des Rheniums über, während aus alkalisulfathaltiger Lösung die gleiche Menge bereits in 1 Std übergegangen ist.

Tabelle 2. *Destillationsgeschwindigkeit des Rheniums im feuchten HCl-Strom.*

Rhenium angewandt:	1. 1,000 mg	2. 0,100 mg	3. 0,020 mg	4. 1,000 mg
Fraktion				
1	90,0%	85,0%	68,0%	92,0%
2	4,2%	7,0%	25,0%	7,0%
3	2,5%	5,0%	4,0%	?
Im Kolben	1,0%	2,0%	1,0%	—
Summe:	97,7%	99,0%	98,0%	99,0%

Die Destillationsgeschwindigkeit läßt sich durch Verstärkung des Gasstromes nur wenig beschleunigen, da bei zu lebhaftem Durchleiten des Gases eine unvollständige Kondensation des Rheniums zu befürchten ist. In stärkerem Maße wirkt eine Steigerung der Temperatur, vor allem aber eine Erhöhung der übergehenden Wassermenge, was ja im Grunde auch auf eine erhebliche Steigerung der durch den Destillationskolben gehenden Gasmenge hinauskommt.

Die in der Schwefelsäure des Destillationskolbens gelösten Begleitstoffe beeinflussen im Allgemeinen die Destillationsgeschwindigkeit wenig, jedoch wurde bei Anwesenheit von Bleimolybdat eine erhebliche Verzögerung des Überganges beobachtet, so daß es in solchen Fällen zweckmäßig scheint, die Vorlage nach etwa 1½ Std zu wechseln und die Vollständigkeit der Destillation durch eine besondere Prüfung festzustellen.

Voraussetzung für ein vollständiges Übergehen des Rheniums ist, daß es in der höchsten Wertigkeitsstufe vorliegt. Sehr langsame oder unvollständige Destillation ist meistens auf die Gegenwart niederwertiger Verbindungen des Rheniums, die unter Umständen während der Destillation entstanden sein können, zurückzuführen. So gingen von zugesetztem K_2ReCl_6 innerhalb von 4½ Std nur 16—35% über. Wurde die Probe jedoch vorher mit NaOH und H_2O_2 oxydiert, so war das Rhenium innerhalb von 1½ Std quantitativ übergegangen. Wenn sich bei der Behandlung mit NaOH und H_2O_2 eine größere Hydroxydmenge abscheidet, dann kann sich ein Teil des Rheniums durch Einschluß der Oxydation entziehen; in diesem Fall ist es erforderlich, durch Zusatz von etwas H_2O_2 nach dem Ansäuern nachzuoxydieren.

Ein Nachteil der Destillation mit Chlorwasserstoff ist die Tatsache, daß neben Rhenium auch andere Elemente mit HCl flüchtig sind. As, Ge, Hg, Sb, Se, Sn begleiten das Rhenium quantitativ oder nahezu quantitativ, während B, Mo, Au, Sn, Tl, Te, Bi und P in untergeordneter Menge in das

Destillat gehen. Von den Elementen der zuletzt genannten Gruppe ist eine nahezu völlige Abtrennung des Rheniums durch doppelte Destillation möglich. Leider ergeben sich dann so erhebliche Mengen an Destillat, daß die Abtrennung des Rheniums durch H_2S-Fällung recht umständlich wird. Beispielsweise wurden bei doppelter Destillation von Bleimolybdaten, bzw. Mo-haltigen Röststauben 600—700 ml Destillat erhalten, das zur Einstellung der für die Sulfidfällung des Rheniums richtigen Acidität auf 1500—1800 ml verdünnt werden mußte. Eine Verringerung dieser Flüssigkeitsmenge ist durch Einengen möglich, wenn es auf dem Wasserbade erfolgt. Engt man so bis etwa auf die Hälfte ein, so müssen geringe Rheniumverluste in Kauf genommen werden, die allerdings kaum die Fehlerbreite der Bestimmungsverfahren überschreiten. Bei kleinen Rheniummengen liegen, nach Versuchen von H. BARTTLINGCK die Verhältnisse günstiger. 250 ml konz. Salzsäure enthielten nach dem Eindampfen auf 100 ml von 0,025 bzw. 0,500 mg Re noch 0,022 bzw. 0,494 mg, also praktisch die Einwaage innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungsmethode. Werden verdünnte salzsaure Lösungen (250 ml u. 2,0 mg Re) über freier Flamme eingeengt, so treten nennenswerte Verluste (über 5γ) erst ein, sobald die Temperatur der siedenden Flüssigkeit auf 110° gestiegen ist.

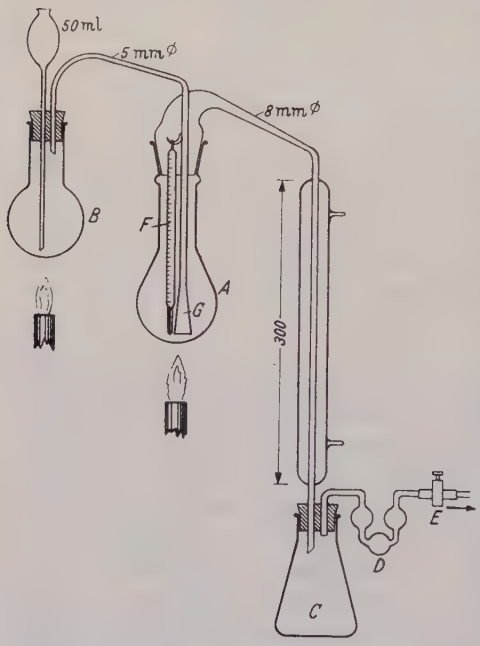


Abb. 1. A. Destillierkolben 250—500 ml, B. Wasserkolben 250 ml, C. Vorlage 250 ml, D. Blasenzähler 10 ml, E. Quetschhahn, F. Thermometer, verkürzt, G. Einleitungsrohr, unten auf 8 mm erweitert, innen 5 mm.

Es zeigte sich, daß ein Durchleiten von HCl-Gas durch den Destillationskolben nicht unbedingt erforderlich ist. Es genügt, wenn konstant siedende Salzsäure in die auf 190° C erhitzte H_2SO_4 hineindestilliert wird. Auf die Verwendung eines Treibgases kann jedoch schlecht verzichtet werden, da sonst ein Zurücksteigen der Schwefelsäure möglich ist. Ob als Treibgas CO_2, N_2 oder Luft verwendet wurde, war gleichgültig.

Auf Grund der im Laufe der letzten Jahre gemachten Erfahrungen wird zur Abtrennung des Rheniums durch Destillation im Chlorwasserstoffstrom folgendes Arbeitsverfahren empfohlen.

Die Destillation erfolgt unter Verwendung der in Abb, 1 gezeichneten Apparatur. A ist der Destillationskolben, dessen Aufsatz so gestaltet ist, daß er keine toten Winkel enthält, die zum Festhalten von Rhenium führen könnten. Der Rundkolben B wird mit 50—100 ml 20%iger Salzsäure beschickt. Durch seinen Tropftrichter kann bei Bedarf Säure nachgefüllt werden. Durch sein Gaseinleitungsrohr wird ein schwacher Treibgasstrom angesaugt.[1] Das hinter dem als Vorlage dienenden ERLENMEYER-Kolben C angebrachte PÉLIGOTrohr D dient als Blasenzähler.

5—10 g der Probe, die Rhenium als Re (VII) enthalten muß, werden im Kolben A mit 40—50 ml 80%iger Schwefelsäure versetzt. Bei angeschlossener Vorlage und laufendem Kühler wird die Sauggeschwindigkeit einer Wasserstrahlpumpe oder zweier MARIOTTEscher Flaschen so einreguliert, daß in der Minute etwa 10—20 Blasen durch die Apparatur gesaugt werden. Dann wird die Schwefelsäure im Destillationskolben auf 190—200° C erhitzt. Anschließend wird die Salzsäure in B zum Sieden gebracht und die Flamme so einreguliert, daß je Stunde 130—150 ml Destillat anfallen. Nach einer Destillationsdauer von 1—1½ Std wird die Vorlage gewechselt und nochmals ½ Std destilliert, um durch eine Prüfung dieses Destillates das Ende der Destillation festzustellen.

Das Destillat kann sofort oder auch nach Einengen auf dem Wasserbad auf etwa die Hälfte des Volumens auf die passende Säurekonzentration eingestellt und dann mit H_2S gefällt werden; unter Umständen setzt man vorher etwas As_2O_3 als Spurenfänger zu.[2]

Ist sehr viel Molybdän im Destillat zu erwarten, so kann eine Abtrennung der Hauptmenge durch nochmalige Destillation erfolgen. Bequemer ist es jedoch, die Abtrennung des Molybdäns durch Fällungsverfahren vorzunehmen.[3]

Die Leistungsfähigkeit des vorgeschlagenen Verfahrens zeigen die Zahlen der folgenden Tabelle, die so gewonnen wurden, daß die angegebenen sicher Re-freien Stoffe nach Zusatz von $KReO_4$ aufgearbeitet wurden.

Die Ergebnisse, vor allem, wenn der prozentische Gehalt der Proben berücksichtigt wird, dürften den Anforderungen der Praxis vollauf genügen.

Die eigentliche Bestimmung des Rheniums erfolgte nach Fällung als Sulfid aus dem Destillate entweder durch Überführung in Nitronperrhenat oder colorimetrisch[4,5].

---

[1] Anstatt zu saugen, kann auch aus einer Preßluft- oder CO_2-Flasche ein Gasstrom in den Salzsäurekolben B eingeleitet werden, wobei jedoch der Nachteil auftritt, daß bei plötzlichen Temperaturschwankungen ein sofortiges Nachregulieren des Gasstromes erforderlich ist, da sonst die konzentrierte Schwefelsäure aus A nach B zurücksteigen kann.

[2] GEILMANN, W. u. G. LANGE: diese Z. **126**, 321 (1944).

[3] GEILMANN, W. u. H. BODE: diese Z. **128**, 496 (1948).

[4] GEILMANN, W. u. F. WEIBKE: Z. anorg. Chem. **195**, 289 (1931); vgl. diese Z. **90**, 227 (1932).

[5] GEILMANN, W. u. H. BODE: diese Z. **128**, 489 (1948).

Tabelle 3. *Abtrennung des Rheniums durch Destillation mit Salzsäure.*

Untersuchungsmaterial	Arbeitsverfahren	Rhenium in mg			Prozentischer Gehalt		
		Zusatz	gefunden	Fehler	Soll	gefunden	Fehler
10 g Pyritabbrand	einfache Destillation	15,3	15,0	— 0,3	0,153	0,150	— 0,003
		0,85	0,80	— 0,05	0,0085	0,0080	— 0,0005
5 g Zink-	einf. Dest.	10,5	10,50	± 0,00	0,105	0,105	± 0,00
10 g asche	einf. Dest. vor H_2S-Fllg. eingeengt	1,05	1,20	+ 0,15	0,0105	0,0120	+ 0,0015
10 g Kohlenasche	einf. Dest.	42,50	42,20	— 0,30	0,425	0,422	— 0,003
	dopp. Dest. eingeengt	1,35	1,08	— 0,27	0,0135	0,0108	— 0,0027
5 g Blei-	dopp. Dest.	1,06	1,02	— 0,04	0,0212	0,0204	— 0,0008
10 g molyb-	dopp. Dest. eingeengt	42,42	42,28	— 0,14	0,4242	0,4228	— 0,0014
10 g dat	einf. Dest. Mo gefällt	5,00	5,02	+ 0,02	0,0500	0,0502	+ 0,0002
25 g Röststaub 1% Mo-Zusatz	dopp. Dest.	2,15	2,20	+ 0,05	0,086	0,088	+ 0,0002
	dopp. Dest. eingeengt	5,37	5,30	— 0,07	0,0215	0,0212	— 0,0003
	einf. Dest. Mo abgetr.	5,00	5,01	+ 0,01	0,0200	0,02004	+ 0,00004
5 g MoO_3	dopp. Dest.	12,5	12,58	+ 0,08	0,250	0,2516	+ 0,0016
	eingeengt	1,25	1,40	+ 0,15	0,025	0,028	+ 0,003
25 g Zementkupfer 0,5 Mo-Zusatz	dopp. Dest.	5,00	4,95	— 0,02	0,020	0,0199	— 0,0001
	einf. Dest. Mo abgetrennt	2,50	2,50	0,00	0,010	0,010	+ 0,00

B. Die Destillation mit eintropfender Halogenwasserstoffsäure aus schwefelsaurer oder perchlorsaurer Lösung.

Bei ihren eingehenden Untersuchungen über die Abtrennung verschiedener Elemente durch Destillation mit Halogenwasserstoffsäuren berücksichtigen HOFFMAN und LUNDELL[1] auch das Verhalten des Rheniums. Sie konnten zeigen, daß aus konzentrierter H_2SO_4, $HClO_4$, sowie aus Gemischen von $HClO_4$ und H_3PO_4 bei einer Temperatur von 200—220° C Rhenium sowohl durch eintropfende Salzsäure als auch Bromwasserstoffsäure quantitativ überzutreiben ist. Das Verfahren ist zuverlässig, jedoch infolge des beim Eintropfen auftretenden Schäumens und Stoßens, besonders bei großen Einwaagen lästig.

[1] HOFFMANN, J. I. u. G. E. F. LUNDELL: Journ. Res. Nat. Bur. Stand. **22**, 466 (1939).

C. Die Destillation mit HBr allein.

Liegen Salze der Rhenichlorwasserstoffsäure vor, so erweisen sich diese sowohl bei der Destillation mit HCl als auch HBr als nicht flüchtig und beständig, wenn die Temperatur nicht zu hoch gesteigert wird, so daß so eine Trennung des Re von Ge, As, Se möglich ist. Voraussetzung ist natürlich, daß alles Re als Re (IV) vorliegt, bzw. vorhandenes Re (VII) zu Re (IV) reduziert wird. Diese Reduktion erfolgt bereits durch HJ bzw. HBr.[1,2,3,4,5,6]. Da die gebildete Rhenichlorwasserstoffsäure durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 280—300° zu Re (VII) oxydiert wird, ergibt sich ein in manchen Fällen brauchbares Trennungsverfahren wenn in folgender Weise gearbeitet wird.

Arbeitsvorschrift: Die in Bromwasserstoffsäure gelöste Probe wird in üblicher Weise destilliert, wobei zum Übertreiben an Stelle von Wasserdampf bzw. azeotroper Salzsäure konstant siedende Bromwasserstoffsäure eindestilliert und der Gasstrom so weit reduziert wird, daß die Flüssigkeit eben nicht zurücksteigt. Hierdurch werden Verluste z. B. an Ge[7] ausgeschaltet. Die Temperatur im Kolben liegt bei 126° C, der Siedetemperatur der azeotropen Bromwasserstoffsäure. Nach Verflüchtigung von Ge, As, Se wird zum Destillationsrückstand konz. Schwefelsäure gegeben und das Re wie unter D. beschrieben übergetrieben.

Von 0,5 mg Re, die als $HReO_4$ vorlagen, destillierten so mit 50 ml Bromwasserstoffsäure 6,2 γ Re über.[8] Am Ende der Destillation lag das Re im Kolben als Re (IV) vor.

Das Verfahren dürfte nur für Sonderzwecke in Frage kommen.

D. Die Destillation aus schwefelsaurer Lösung als Re_2O_7.

Das Verfahren beruht auf der Wasserabspaltung aus $HReO_4$ durch konz. Schwefelsäure und dem relativ hohen Dampfdruck des Re_2O_7 [9] Zuerst wurde das Verfahren von I. u. W. Noddack vorgeschlagen und so durchgeführt, daß die in H_2SO_4 gelöste Probe im Luftstrom zusammen

---

[1] Enk, E.: Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 792 (1931).

[2] Noddack, I., u. W.: Z. anorg. Chem. **215**, 150 (1933).

[3] Jakob, W. F. u. B. Jezowska: Z. anorg. Chem. **220**, 18 (1934).

[4] Feit, W.: Angew. Chem. **46**, 217 (1933).

[5] Krauss, F., u. H. Steinfeld: Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2554 (1931).

[6] Hydrazin ist wirkungslos.

[7] Aitkenhead, W. C., u. E. A. Middleton: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **10**, 633 (1938).

[8] Nach Wada, I., u. B. Ishii [Sci. Pap. Inst. Tokyo **31**, 63 (1937)] soll ein Übergehen des Rheniums auch bei Anwesenheit von Br_2 mit HBr unterbleiben, eine Angabe die zu bezweifeln ist. Tatsächlich wurden bei Verwendung Br_2-haltiger Bromwasserstoffsäure von 5,0 mg Re unter sonst gleichen Bedingungen wie oben 110 γ Re im Destillat gefunden. Im Destillationsrückstand lag jetzt Re(VII) vor.

[9] Ogawa, E.: Bull. chem. Soc. Japan **7**, 268 (1932); in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Syst. Nr. 70, 1941, Seite 93, findet man folgende Angaben über den Dampfdruck von Re_2O_7: bei 280° C 61,2 mm, bei 295° C 135 mm, bei 340° C 449 mm.

mit der Schwefelsäure abdestilliert wurde. Der Übergang des Rheniums erfolgt dabei ziemlich langsam und besonders kleinere Mengen werden nur unvollständig bzw. erst nach sehr langer Zeit übergetrieben. Die Destillation kann wesentlich beschleunigt werden, wenn nicht allein im Gasstrom, sondern bei gleichzeitigem Durchgang von Wasserdampf gearbeitet wird. Hierdurch wird sie auch zur Abtrennung geringer Re-Mengen geeignet, wie Hurd und Hiskey[1] zeigen konnten.

Diese Verflüchtigung des Rheniums als Re_2O_7 aus schwefelsaurer Lösung hat gegenüber der Destillation mit Halogenwasserstoff den großen Vorteil, daß die Zahl der mit dem Rhenium flüchtig gehenden Elemente geringer ist und einige andere nur zu einem wesentlich kleineren Anteil mit übergehen. Beim Destillieren nach der später gegebenen Arbeitsvorschrift gingen aus 30 ml H_2SO_4 bei 270—290° C im Wasserdampfstrom mit 100 ml Destillat von den Elementen der H_2S-Gruppe die folgenden prozentischen Mengen über.

Tabelle 4. *Verhalten der Elemente der H_2S-Gruppe bei der Destillation aus H_2SO_4 mit Wasserdampf.*

As	0 %	Pb	0 %
As (III)	85 „	Sb (III)	1 „
As (V)	6 „	Sb (V)	0,5 „
Bi	0,1 „	Se (IV)	98* „
Cd	0 „	Se (VI)	92** „
Cu	0 „	Sn (IV)	0 „
Ge	0 „	Te (IV)	0,1 „
Hg	6,5 „	Te (VI)	Spur „
Mo	0,4 „		

* Davon 8,5% während der Destillation in der Vorlage als rotes elementares Se ausgefallen.

** Davon 6% während der Destillation in der Vorlage als rotes elementares Se ausgefallen.

Im wesentlichen gehen Se und As (III) über, während Hg, Sb, Mo, Bi und Te nur in untergeordneter Menge verflüchtigt werden.

Entsprechend den Versuchen von Noddack ist die Destillationsgeschwindigkeit des Rheniums im Gasstrom allein nur recht langsam. So gingen, wenn 6 Liter CO_2 oder Luft in der Stunde durchgeleitet wurden, von 5,0 mg Re in der ersten ½ Std 1,2 mg Re über, in den nächsten 7 Std konstant etwa 0,5 mg Re je Stunde. Eine Verdoppelung der durchgehenden Gasmenge erhöhte die Destillationsgeschwindigkeit des Rheniums nicht wesentlich. Die entsprechenden Zahlen waren hier 1,3 bzw. 0,6 mg Re (während 5 Std).

Wird jedoch das Treibgas mit Wasserdampf beladen, so beschleunigt sich der Übergang des Rheniums wesentlich, so daß innerhalb von 2 Std,

[1] Hurd, L. C., u. F. C. Hiskey: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **10**, 623 (1938).

wobei 45 ml Wasser mit dem Treibgas durch den Kolben gingen, von 5,0 mg Re 4,988 mg überdestillierten, wie sich aus dem Rheniumrückhalt von 12 γ im Kolben ergab.

Leitet man mit dem Gas direkt Wasserdampf ein, so steigt die Destillationsgeschwindigkeit erheblich, so daß innerhalb von 30 min von 5,56 mg Re 5.55 mg übergingen, während bei gleichem Wasserdampfdurchgang in den nächsten 30 min noch 75 γ folgten. Die angewandten 20 ml konzentrierter H_2SO_4 waren bis auf 3—4 ml verdampft. Im Kolben wurden noch 8 γ Re gefunden.

Aus diesen und zahlreichen nicht angeführten Versuchen ergibt sich, daß die Geschwindigkeit des Treibgasstromes von geringer, die Menge des durchdestillierten Wassers dagegen von ausschlaggebender Bedeutung für die Geschwindigkeit des Rheniumüberganges ist. Hieraus erklärt sich auch, warum bei den oben angeführten Destillationen im trockenen Treibgasstrom in der ersten halben Stunde der Destillation stets größere Rheniummengen im Destillat gefunden wurden als in der Folge, die angewandten 5,0 mg Re waren nämlich in 5,0 ml Wasser gelöst zugegeben worden. Dem durchdestillierenden Wasser dürfte kaum eine besondere Einwirkung zukommen; sein Einfluß wird vielmehr, wie bei jeder Wasserdampfdestillation, in der großen entwickelten Dampfmenge zu suchen sein, die bei 100 ml Wasser und einer Arbeitstemperatur von 270—290° C rund 250 Liter Gas entspricht. Durch die spätere Kondensation des Wasserdampfes zur Flüssigkeit wird ein Forttreiben von Re_2O_7-Dämpfen aus der Vorlage heraus ausgeschlossen, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei einem permanenten Gase bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit. So wurden z. B. beim Durchleiten von 6 Liter CO_2 je Stunde, in einer besonders angeschlossenen Vorlage schon 10 γ Rhenium nachgewiesen.

Der geringe Rheniumgehalt im Kolben nach Beendigung der Destillation, einige γ, kann durch Kondensation im Kolbenhals usw. bedingt sein, denn er läßt sich weitgehend beseitigen, wenn gegen Ende der Destillation Kolbenhals und Destillationsaufsatz in den Kolben abgespült werden, und dann noch einige Zeit destilliert wird.

Auf Grund der vorstehend angegebenen Versuche wird für die Destillation von Re_2O_7 aus H_2SO_4 folgende *Arbeitsvorschrift* empfohlen:

Zur Durchführung der Destillation ist die gleiche Apparatur geeignet, wie sie für die Destillation im Chlorwasserstoffstrom angegeben wurde.

Die Probe, die alles Rhenium als Re (VII) enthalten soll, wird mit konzentrierter Schwefelsäuse (für 1—5 g etwa 30 ml, für 10 g etwa 50 ml, für 25 g etwa 100 ml) in den Destillationskolben übergeführt und an die Destillationsapparatur angeschlossen. Dann wird der Kolbeninhalt auf 270—290° C erhitzt und anschließend der Wasserdampferzeuger in Gang gesetzt, dessen Beheizung so einreguliert wird, daß je Stunde 100—120 ml Wasser verdampfen. Gleichzeitig wird durch eine schwach saugende Wasserstrahlpumpe oder durch Mariottesche Flaschen ein Luftstrom von etwa

2 Liter je Stunde durchgesaugt [1]. Bei Mengen bis zu 10 mg Rhenium ist die Destillation in 1½ bis 2 Std beendet. Die Vorlage wird gewechselt und zur Prüfung auf Vollständigkeit noch ½ Std destilliert. Der Inhalt der Vorlage wird auf dem Wasserbad auf rund 100 ml eingeengt und der Druckfällung mit H_2S unter Umständen nach Zusatz von etwas As_2O_3 als Spurenfänger unterworfen[2].

Liegen oxydische, in H_2SO_4 lösliche Proben vor, so wird die Probe direkt im Destillationskolben, wenn nötig unter Zusatz von etwas H_2O_2 gelöst und anschließend destilliert. Bei Hüttenprodukten und Erzen sulfidischen Charakters löst man die Probe in HNO_3, wobei solange auf dem Wasserbad erwärmt und gegebenenfalls HNO_3 nachgegeben wird, bis keine Nitrosebildung mehr beobachtet wird. Nach Vertreiben der Masse der Salpetersäure gibt man zu dem erkalteten Rückstand in

Tabelle 5. *Abtrennung des Rheniums durch Destillation mit Wasserdampf.*

Probe	Angew.	Gefunden Re in mg					
Fraktion: Destillatmenge:	mg R	1 150 ml	2 50 ml	3 50 ml	4 50 ml	Summe	Rückstand
40,7 g $ZnSO_4$	5,0	4,42	0,40	0,20		5,02	
	10,0	9,15	0,64	0,17		9,96	0,022
6,4 g $CuSO_4$	5,0	5,00	0,06	0,012		5,07	
*	10,0	7,94	0,96	0,80	0,37	10,07	
9,5 g $MnSO_4$	5,0	4,80	0,099	0,024	0,014	4,94	
	10,0	9,65	0,36	0,080	0,033	10,12	0,025
4,5 g Na_2SO_4	5,0	4,94	0,044	0,003		4,99	
	10,0	9,77	0,28	0,03		10,08	0,007
25 g Teallit	5,0	4,74	0,19	0,086	0,036	5,05	
25 g Kupferschiefer	0,001		0,00103				
	0,001		0,00098				
25 g Zinnkies	0,001		0,00084				
	0,001		0,00095				
	0,001		0,00081				
25 g Kylindrit	0,001		0,00102				
25 g Franckeit	0,001		0,00092				
25 g Teallit	0,001		0,00094				
25 g Germanit	0,001		0,00110				

* Hier war die Destillationstemperatur bei 260° C gehalten worden.

kleinen Anteilen konzentrierte Schwefelsäure, so daß keine wesentliche Erhitzung der Substanz eintritt. Der Überschuß an HNO_3 wird auf dem Wasserbade vertrieben und dann die Probe mit konzentrierter Schwefelsäure in den Destillationskolben gespült.

Im allgemeinen zeigen die Destillate einen schwachen Geruch nach SO_2, wodurch aber keine Minuswerte für Rhenium bedingt werden. Zeigt sich Schwefelabscheidung im Kühlerrohr, so unterbricht man die Destillation, läßt den Kolben erkalten und gibt einige ml 30%iges Wasserstoffperoxyd hinein, um dann die Destillation fortzusetzen.

Die Leistungsfähigkeit des vorgeschlagenen Verfahrens für die Zwecke der praktischen Mineralanalyse geht aus den Zahlen der Tab. 5 hervor,

[1] Vgl. die entsprechende Anmerkung in Absatz A.

[2] GEILMANN, W., u. G. LANGE: diese Z. **126**, 321 (1944).

die so erhalten wurden, daß reine Salze und sicher rheniumfreie nach dem oben angegebenen Verfahren erhaltene Aufschlüsse* mit bekannten Rheniummengen versetzt und der Destillation unterworfen wurden. Hierbei wurden die Destillate anteilweise aufgefangen, um so die Geschwindigkeit des Re-Überganges zu prüfen.

Aus den Zahlen ergibt sich die Brauchbarkeit der Methode auch bei sehr kleinen Re-Mengen und bei Vorliegen größerer Mengen anderer Elemente.

Die Geschwindigkeit des Re-Überganges sinkt mit steigender Menge der anwesenden Stoffe und abnehmender Destillationstemperatur. Im allgemeinen genügen bei Re-Mengen bis zu 10 mg 250 ml Destillat.

Zusammenfassung.

Es werden die zur Abtrennung des Rheniums durch Destillation geeigneten Verfahren überprüft, die Brauchbarkeit für größere und geringste Mengen wird erwiesen und der Einfluß von Begleitelementen gezeigt.

In erster Linie erweist sich die Destillation mit Wasserdampf aus heißer Schwefelsäure geeignet, die durch Begleitstoffe am wenigsten beeinflußt wird.

Die Destillation im Wasser-Chlorwasserstoffstrom ist ebenfalls allgemein anwendbar, vor allem wenn andere als Chloride flüchtige Elemente fehlen oder nur in untergeordneter Menge zugegen sind, während die Destillation mit Bromwasserstoff nur für Sonderfälle in Betracht kommt.

Prof. Dr. W. Geilmann, (20a) Hannover, Blumenhagenstraße 6.

Aus dem Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie, Frankfurt a. M.

Über die Entstehung einer Eisenverbindung der l-Ascorbinsäure (Vitamin C).

Von

Willibald Diemair und R. Zacharias.

Mit 8 Textabbildungen.

(Eingegangen am 21. Oktober 1949.)

Neben den von H. J. Giffen[1], S. L. Ruscin[2], W. A. Dewjatnin und W. M. Jossikowa[3] und E. Hirst und R. Herbert[4] beschriebenen Na-NH_4- und Ca-Ba-Verbindungen der l-Ascorbinsäure (A) wird auch ein Eisensalz beschrieben. A. v. Szent-Györgyi[5] macht auf diesen primären Ferro-Vitaminkomplex aufmerksam, der durch Zugabe

* Es wurden Aufschlüsse verwendet, aus denen etwa vorhandenes Re durch Destillation mit Wasserdampf aus schwefelsaurer Lösung entfernt war.

von frisch gefälltem Ferrocarbonat zu A entstehen kann, wobei in einer CO_2-Atmosphäre gearbeitet wird. T. Yamato und T. Hara[6] stellten eine Mg-Verbindung her, bei der 1 Mol Mg auf 2 Mol A treffen. Die dargestellten Metallsalze sind farblos mit Ausnahme der Fe-Verbindung, die tief-blauviolett gefärbt ist. Dieses wohl als komplexe Verbindung durch Dienolgruppierung entstehende Eisensalz (Fe A) war A. v. Szent-Györgyi bereits bekannt, ehe sich K. Maurer und B. Schiedt[7] eingehender mit dieser Farbreaktion beschäftigten. Auch sie nehmen eine Eisenkomplexverbindung an mit einem Fe-Gehalt von 22%, die über eine farblose Zwischenstufe entstehen soll. Diese unter Luftausschluß entstehende farblose Verbindung weist 15% Eisen auf (theoretisch 13,75% Eisen) und ihre Bruttoformel wird mit $(C_6H_7O_6)_2$ Fe angegeben. In verschiedenen Patenten ist die Herstellung solcher Eisenverbindungen festgehalten[8], mit denen sich in jüngster Zeit J. Koch und W. Diemair[9] sowie W. Curtze[10] beschäftigten. Die bisherigen Ergebnisse und Beobachtungen sowie die Angaben über die Zusammensetzung des Fe A sind recht lückenhaft, weshalb eingehende chemische und physikalisch-chemische Untersuchungen hierüber angestellt werden sollen.

Eigene Versuche.

Die Reaktion zwischen 1 Mol A und 1 Mol Ferrosulfat verläuft ebenso wie diejenige mit ½ Mol oder ¼ Mol Ferrosulfat gut und es tritt in Anwesenheit von Sauerstoff eine Blaufärbung auf; diese bleibt aber bei ⅛ Mol Ferrosulfat aus, erscheint jedoch auch hier bei Zugabe von Aceton in Form eines blauvioletten Niederschlages, allerdings in sehr schlechter Ausbeute (20% der berechneten gegenüber 60% bei 1 : 1 bzw. ½ : 1). Dabei fällt auf, daß die blaue Verbindung immer Ferri-Ionen neben Ferro-Ionen enthält, ferner auch SO_4''-Ionen, so daß auf diesem Weg keine definierbaren Fe A Verbindungen entstehen können. Dies gelingt auch nicht nach den Angaben von W. Dewjatnin. Besser verläuft die Reaktion mit reinem Ferrum reductum, wobei allerdings entgegen K. Maurer und B. Schiedt immer unverbrauchtes Eisen zurückbleibt. Dies gilt auch, wenn unter stöchiometrischen Verhältnissen (1 : ½ und 1 : ¼ Mol) gearbeitet wird, wie es die graphische Darstellung (Abb. 1) zeigt.

0,22 g A werden in wäßriger Lösung mit verschiedenen Mengen von Ferrum reductum p. a. auf dem Wasserbad erwärmt, hierauf etwa 1 Std lang geschüttelt und dann vom ungelösten Anteil abfiltriert. Dieser wird in konz. Salzsäure gelöst und das Fe nach Reinhardt-Zimmermann titriert.

Der gefundene Anteil an ungelöstem Eisen bleibt immer gleich, auch wenn in einer N_2- oder CO_2-Atmosphäre gearbeitet, die Temperatur von 20° C über 40° C auf 90° C gesteigert, und die Einwirkungsdauer zwischen 3—24 Std gehalten wird. Die farblose unter Luftausschluß erhaltene Reaktionslösung wird bei Luftzutritt sofort tief dunkelblau, ohne daß

damit aber eine vermehrte Lösung von Fe verbunden wäre. Aus der Lösung fällt mit peroxydfreiem und luftfreiem Aceton ein farbloser Niederschlag aus, der an der Luft spontan nach Blau umschlägt. Das molare Verhältnis der A zu Fe zeigen die in Tab. 1 festgehaltenen Werte.

Tabelle 1. *Das molare Verhältnis l-Ascorbinsäure : Eisen in den verschieden gefärbten Reaktionslösungen.*

Versuch Nr.	Einwaage in g		Rückstand in g			in Reaktion getretene Menge in g		l-Asc. : Fe	Farbe der Reaktionslösung
	l-Asc.	Fe	l-Asc.	Ges.-l-Asc.	Fe	l-Asc.	Fe		
1	1,760	0,680	0,407	0,520	0,385	1,240	0,295	1 : 0,838	blau-violett
2	3,520	1,260	0,876	1,570	0,744	1,950	0,516	1 : 0,834	blau-violett
3	3,517	0,817	0,659	0,961	0,145	2,556	0,672	1 : 0,828	blau-violett
4	3,520	0,814	1,145	1,530	0,325	1,990	0,489	1 : 0,776	rot-violett
5	3,500	0,660	0,972	1,157	0,150	2,350	0,508	1 : 0,681	schwach rot-violett

Es ist daraus ersichtlich, daß 1 Mol A nicht vollständig mit 1 Mol Fe reagiert und daß die Farbveränderung von schwach Rotviolett über Rotviolett nach Blauviolett geht und abhängig ist vom Gehalt an freier A und vom p_H. Eine Verfärbung tritt erst bei nachweisbaren Mengen von Ferri-Ionen auf. Die blauviolette Färbung ist bei p_H 7,0 zu beobachten, wobei die Wasserstoffentwicklung beendet ist und die geringe Menge an freier A nicht genügt, um weiteres Fe zu lösen. Gibt man aber weiter A zu, so tritt allmählich eine Entfärbung bei gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung ein. Auch in der blau-violetten Reaktionslösung ist neben freier A Dehydroascorbinsäure, aber keine Oxalsäure nachzuweisen. Nur beim kräftigen Durchschütteln mit Luft beobachtet man eine Verfärbung nach Braun und die Bildung eines braunen voluminösen Niederschlages, was mit einer weitgehenden Oxydation der Ascorbinsäure zusammenhängt. Alkalisiert man die rot-violett gefärbte Reaktionslösung mit NaOH, so fällt Eisenhydroxyd aus.

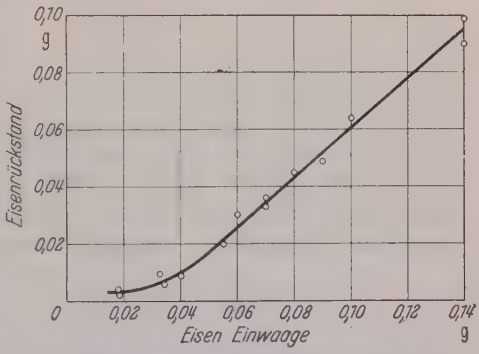


Abb. 1. Eisenrückstand in Abhängigkeit von der Einwaage in wäßriger Ascorbinsäurelösung.

Eigenschaften von Fe A: Es löst sich in Wasser mit blauer Farbe, die beim Zusatz von Säuren und Reduktionsmitteln verschwindet. In der farblosen Lösung sind Ferri-Ionen nicht nachweisbar. Wird aber das blaue Fe A in 20%iger Salzsäure gelöst, so bleibt die Lösung gelb gefärbt

(Ferrichlorid), eine Beobachtung, die sich mit derjenigen von L. F. LEVY[11] deckt, wonach A in 20%iger Salzsäure nicht reduziert. Gibt man aber Alkali hinzu, so ändert sich die Farbe von grün nach braun und es fällt beim Erhitzen Fe $(OH)_3$ aus. Die gefundenen Mengen an Fe, A und Gesamtascorbinsäure (l-Ascorbinsäure + Dehydroascorbinsäure) sind in der Tab. 2 zusammengestellt*.

Tabelle 2. *Der Gehalt an Eisen, l-Ascorbinsäure und Gesamt-l-Ascorbinsäure in Eisenascorbinaten.*

Substanz Nr.	Eisen gefunden nach			l-Ascorbinsäure	Gesamt-l-Ascorbinsäure
	1.	2.	3.		
	in Hundertteilen				
1	19,70	19,60	19,32	28,85	54,1
2	18,00	18,10	17,50	23,20	48,80
3	19,49	19,40	19,10	23,50	48,2
4	20,74	20,69	19,80	10,10	41,0
5	19,70	19,66	19,24	15,60	42,2
6	19,09	19,05	18,50	12,49	45,9
7	19,74	19,71	19,10	33,45	35,7
8	20,64	20,62	19,90	35,15	57,1
9	19,30	19,45	18,82	32,12	55,0
10	19,90	19,91	19,30	30,65	38,9
11	20,75	20,73	19,94	23,77	49,4

Die Ergebnisse zeigen die sehr unterschiedliche Zusammensetzung des Fe A, bei dem im Mittel 19,7% Fe gefunden werden. Die wechselnden Fe-Gehalte sind durch die wechselnden Wassergehalte mit 7,55, 9,50, 10,88, 11,70, 12,05 und 12,8% bedingt. Selbst nach mehrtägigem Stehenlassen im Exsicator über P_2O_5 werden keine wasserfreien Präparate erhalten. An Mittelwerten wurden gefunden: A = 28,90%
Gesamt-A = 54,60%

Tabelle 3. *Die Veränderlichkeit des Eisenascorbinates bei Anwesenheit von Luftsauerstoff und Wasser.*

Substanz Nr.	l-Ascorbinsäure		l-Ascorbinsäure und Dehydroasc.	
	Anfangswert	nach 1 Monat	Anfangswert	nach 1 Monat
	in Hundertteilen			
1	32,12	25,60	55,00	48,75
2	31,20	22,90	51,60	43,26
3	26,80	15,95	46,60	41,32
4	23,50	10,05	48,20	34,80
5	21,10	9,06	48,60	40,70

* Die Bestimmung des Eisens wurde nach 3 verschiedenen Methoden ausgeführt und zwar 1. nach C. REINHARDT und CL. ZIMMERMANN [F. P. TREADWELL: Lehrbuch f. analyt. Chemie, 11. Aufl., S. 523 (1941)], 2. nach E. SCHULEK und F. FLODERER: diese **Z. 117**, 176 (1939) und Angew. Chemie **52**, 615 (1939) 3. nach WENDLAND, G.: Pharmazie **8**, 320 (1947).

Diese gegenüber der Theorie gedrückten Mengen sind auf die Oxydation zu Dehydroascorbinsäure zurückzuführen, wie eindeutig die Tab. 3 zeigt, während Tab. 4 das Verhältnis des Ferro- zum Ferrieisen wiedergibt*.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach E. Beckmann mittels der Gefrierpunktserniedrigung von Wasser ausgeführt; dabei ist zu berücksichtigen, daß die Moleküle der gelösten Substanz im Lösungsmittel weder dissoziieren noch assoziieren. Dies war bei der Auswertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Dissoziationsfähigkeit des Fe A in Wasser von Bedeutung. Die graphische Darstellung zeigt, daß bei unendlicher Verdünnung (also bei völliger Dissoziation) die Kurve den Wert von 140 annimmt.

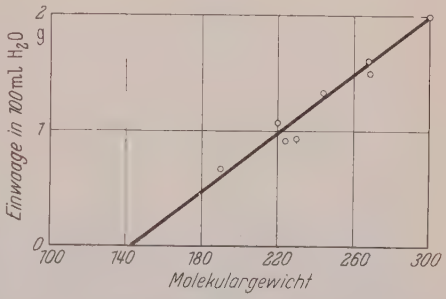


Abb. 2. Das Molekulargewicht des Eisenascorbinates in Abhängigkeit von der Konzentration.

Die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ des Fe A zeigt einen Mittelwert von $-20,^{\circ}57$; die Lösung mutarotiert, wie die Tab. 6 zeigt, was auf die mitanwesende Dehydroascorbinsäure zurückzuführen ist. (Die Mutarotation

Tabelle 4. *Der Gehalt an Ferro- und Ferrieisen des Eisenascorbinates.*

Substanz Nr.	Gesamteisen	Ferroeisen	Ferrieisen
	in Hundertteilen		
1	20,64	10,56	10,08
2	20,75	16,06	4,69
3	19,90	14,20	5,70
4	19,30	13,12	6,18
5	18,61	10,56	8,05
6	19,74	15,32	4,42

Die Elementaranalyse des Fe A ergibt folgende Werte:

Tabelle 5. *Elementaranalyse des Eisenascorbinates und des Eisenascorbinat-l-Ascorbinsäuregemisches.*

Substanz Nr.	Probe 1			Probe 2		
	C	H	Asche	C	H	Asche
1	23,74	4,152	57,56	30,66	4,16	20,25
2	23,06	3,71	29,09	32,70	4,31	16,06
3	22,94	4,17	27,83			
4	23,26	4,16	—			

* Die Bestimmung von Ferro- neben Ferrieisen erfolgte nach Schulek, E, u. F. Floderer: diese Z. **117**, 176 (1939).

Tabelle 6. *Die spezifische Drehung* $(\alpha)_D^{20}$ *des Eisenascorbinates.*

Zeit in min	Substanz Nr.			
	1	2	3	4
0	+ 20,48	+ 19,81	+ 21,5	+ 20,5
30	17,00	16,80	17,6	17,9
45	15,60	15,25	15,5	15,3
60	13,93	13,50	13,8	13.6
120	11,32	11,10	10,9	11,4
6 Std	+ 3,05	+ 3,05	+ 3,26	+ 2,99

der Dehydroascorbinsäure wurde bei $[\alpha]_D$ — + 56° bis $[\alpha]_D$ — + 5° bzw. — 6° gefunden.)

Abb. 3.

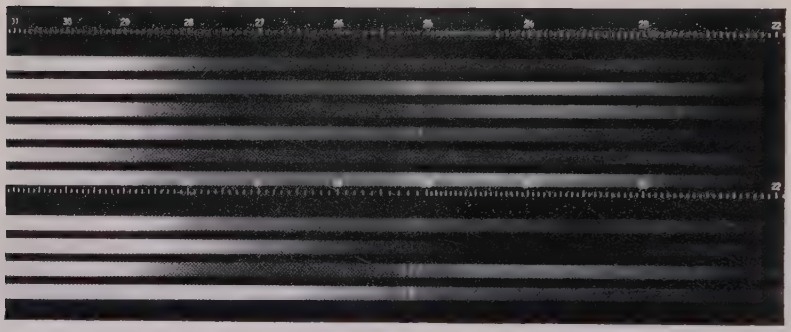


Abb. 4.

Zur weiteren Aufklärung des Aufbaues des Fe A sollte auch die spektrographische Untersuchung einer Fe A-Lösung im UV-Licht dienen, nachdem festgestellt worden war, daß eine wäßrige Lösung des Fe A dem LAMBERT-BEERschen Gesetz gehorcht, und die Extinktion der Fe A-Konzentration proportional ist. Bei der spektrographischen Messung war infolge der Anwesenheit der A eine selektive Absorption in einem bestimmten Wellenbereich zu erwarten.* Die Absorptionsbande der A gibt

* Die Untersuchungen wurden im Physikalischen Laboratorium der Farbwerke Höchst mit Unterstützung des Herrn Dr. BÖDECKER durchgeführt, wofür auch an dieser Stelle unser verbindlichster Dank ausgesprochen sei.

B. Scarzynsky[12] in wäßriger Lösung bei λ = 2640—2660 Å an. Die Konzentration der Lösung und der p_H-Wert verschieben die Lage der UV-Bande und die Größe der Extinktion. Diese Verschiebung der Bandenlage wird auf den Übergang

$$[H]^+ + [A]^- \rightleftharpoons [\text{-HA}]$$

zurückgeführt.

Genau reproduzierbare Werte erhält man nach P. Karrer in saurer Lösung, A. Herbert und E. Hirst[4] fanden für Na-Ascorbinat λ = 2651 Å.

Die Tab. 7 und 8 und die Abb. 3 und 4 lassen erkennen, daß Fe A im gleichen Wellenbereich absorbiert. Hiermit ist der Beweis erbracht, daß entgegen der Behauptung von Maurer und Schiedt *keine* Veränderung in der reduzierenden Dienolgruppe des A-Moleküls eintritt. Dies wird auch noch durch die verbliebene reduzierende Wirkung des Fe A bewiesen. Sämtliche Kurvenbilder (Abb. 5) lassen ein Absorptionsmaximum erkennen. Der Kurvenabfall des Fe A ist gegenüber demjenigen reinster A und demjenigen unter Luftabschluß gewonnenen schwächer, was durch die Anwesenheit der Dehydroascorbinsäure bedingt ist, die in diesem Wellenbereich kein Maximum zeigt. Auch ein durch Oxydation braun

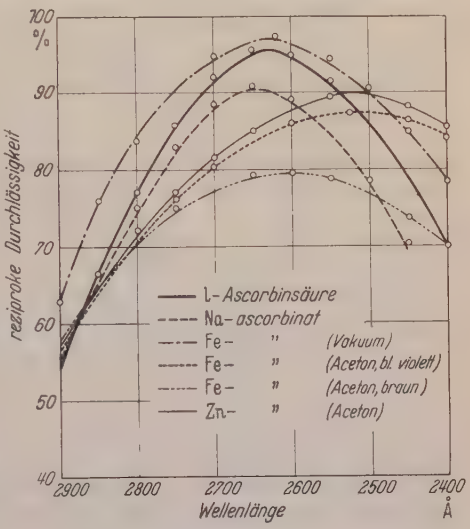


Abb. 5. U. V.-Absorptionskurven der l-Ascorbinsäure und einiger Salze.
1. —— l-Ascorbinsäure
2. — — — Na-ascorbinat
3. — · — · Fe-ascorbinat (Vakuum)
4. — · — · Fe-ascorbinat (Aceton, bl.-violett)
6. — · — · Fe-ascorbinat (Aceton, braun)
7. ····· Zn-ascorbinat (Aceton)

Tabelle 7. *Die Veränderlichkeit der spezifischen Leitfähigkeit einer wäßrigen Eisenascorbinat-l-Ascorbinsäurelösung beim Einleiten von Luft.*

Zeit in min	Farbe der Reaktionslösung	spezifische Leitfähigkeit Ω^{-1}cm^{-1}
0	farblos	$1{,}591 \cdot 10^{-3}$
10	schwach rot-violett	$1{,}520 \cdot 10^{-3}$
30	rot-violett	$1{,}449 \cdot 10^{-3}$
45	violett	$1{,}221 \cdot 10^{-3}$

verfärbtes Fe A liefert infolge der Entstehung der Dehydroascorbinsäure ein in der Tiefe verschobenes Absorptionsbild.

Die *Leitfähigkeitsmessungen* ergeben, daß eine farblose Fe A-Lösung eine höhere spezifische Leitfähigkeit besitzt als die gefärbte Lösung und

daß sie beim Verfärben der farblosen Lösung durch Einblasen von Luft bis zur blau-violetten Farbe deutlich abnimmt, was demnach mit der Bildung des Fe A-Komplexes in Zusammenhang steht.

Treibt man die Oxydation bis zur Gelbfärbung der Lösung weiter, in der das Fe-Komplexsalz weitgehend aufgespalten ist, so nimmt die Leitfähigkeit auffallend zu. Die bekannte in farblich unterschiedenen Stufen verlaufende Oxydation des Fe A ist auch bei der *Elektrolyse* (Pt-Elektroden, Spannung 120 V Gleichstrom, 60 mA, t ~ 20° C) zu beobachten.

Tabelle 8. *Farbveränderung einer wäßrigen Eisenascorbinatlösung bei der Elektrolyse.*

Zeit in min	Farbe der Elektrolytlösung	
	im Anodenraum	im Kathodenraum
0	violett	violett
5	hellviolett-braun	braunstichig
15	hellbraun	braun
30	schwach bräunlich	hellbraun
60	farblos	schwach bräunlich
80	farblos	farblos
120	gelb	gelb

Die Veränderlichkeit von Fe A und der hierbei auftretenden Zwischenprodukte sind in der nachfolgenden Tab. 9 festgehalten.*

Tabelle 9. *Die Veränderlichkeit des Eisens, der l-Ascorbinsäure, Gesamt-l-Ascorbinsäure und 2,3-Diketogulonsäure einer wäßrigen Eisenascorbinatlösung bei der Elektrolyse.*

Substanz Nr.	vor der Elektrolyse			nach der Elektrolyse				Farbe der Lösung	Dauer der Elektrolyse in Std.
	Fe	a	b	Fe	a	b	c		
	in Hundertteilen								
1	19,02	45,24	57,42	6,77	14,91	30,64	26,21	farblos	1
2	19,19	32,10	46,41	7,15	15,80	30,40	20,85	„	1
3	19,69	21,15	45,74	8,92	6,03	14,03	32,32	gelb	2
4	20,75	23,77	49,40	8,20	5,24	15,32	30,30	„	2½
5	18,70	37,75	58,13	7,05	3,04	13,65	33,73	„	3½

a = l-Ascorbinsäure; b = Gesamt-l-Ascorbinsäure: c = 2,3-Diketogulonsäure

Mit der Dauer der Elektrolyse sinkt der Gehalt an A, die zu Dehydro-A bzw. 2,3-Diketogulonsäure oxydiert wird. Der Übergang der farblosen Lösung zu gelbgefärbter wird durch eine Oxydation der Ferro- zu Ferri-Ionen bedingt. Außerdem ist anzunehmen, daß die 2,3-Diketogulonsäure zu

* Die Bestimmung der 2,3-Diketogulonsäure erfolgte nach Penney, J. R. und S. S. Zilva [Biochem. J. **37**, (1943)] mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin, das in alkalischer Lösung eine rote Färbung annimmt, die photometrisch ausgewertet wird. Die Temperaturen und Zeiten sind genau einzuhalten, da auch Dehydro-A eine geringe Rotfärbung zeigt. Dehydro-A wurde nach der H_2S-Behandlung mit dem Tillmans-Reagens bestimmt.

Oxalsäure und Threonsäure oxydativ aufgespalten wird, so daß der Gesamtsäuregehalt nach der Elektrolyse mit dem Anfangswert nicht mehr übereinstimmen kann. Die Oxalsäure bildet mit den Ferro-Ionen ein gelbes Ferrooxalat. Reine Ascorbinsäure wird erst nach 25 Std vollständig oxydiert. Diese Beobachtungen sind in Tab. 10 zusammengefaßt.

Tabelle 10. *Veränderlichkeit einer wäßrigen l-Ascorbinsäurelösung bei der Elektrolyse.*

Zeit in Std	l-Ascorbinsäure mg	Dehydro-ascorbinsäure mg	2,3-Diketo-gulonsäure mg	Gesamtgehalt an l-Asc. (ber.) mg
0	29,80	—	—	29,80
1	23,23	6,40	—	29,60
8	13,69	10,61	5,4	29,60
25	4,56	7,94	17,9	29,40

Die physikalisch-chemischen Messungen lassen erkennen, daß das blauviolette Fe A eine komplexe Salzverbindung darstellt, die neben Ferro-Ionen einen entsprechenden Anteil Ferri-Ionen enthält, ferner daß die reduzierende Dienolgruppe weitgehend erhalten geblieben ist. Neben A sind etwa 20 bis 25% Dehydro-A vorhanden.

Die oxydativen Veränderungen beim Eisenascorbinat (Fe A). Die Unbeständigkeit von A gegenüber Oxydationsmitteln insbesondere gegenüber Metallen wurde in den letzten Jahren eingehend studiert, auch das Verhalten der Eisensalze gegenüber A. Es scheinen immer Begleitstoffe vorhanden zu sein, die einen hemmenden oder katalysierenden Einfluß auf den Oxydationsprozeß ausüben. K. Maurer und B. Schiedt beobachteten nach mehrtägigem Stehenlassen einer FeA-Lösung eine Verfärbung und nach 8—10 Tagen eine Abscheidung eines krystallinen gelben Niederschlages von Fe-Oxalat. Es tritt also unter schonenden Bedingungen schon eine weitgehende Oxydation ein. Nach eigenen Versuchen ist die Verfärbung einer 1%igen Fe A-Lösung schon nach 15 min langem Stehenlassen an der Luft sichtbar und es konnte eine weitgehende Hemmung dieser Oxydationserscheinungen durch Zusatz von Inhibitoren beobachtet werden, wie dies aus Tab. 11 hervorgeht.

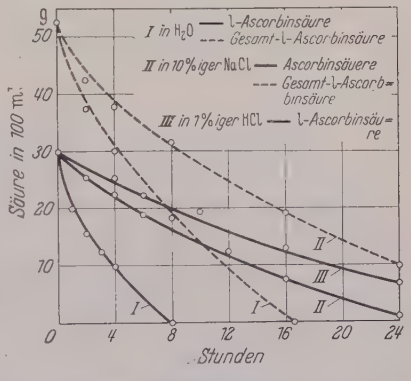


Abb. 6. Die Veränderlichkeit der l-Ascorbinsäure und der Gesamt-l-Ascorbinsäure des Eisenascorbinates in verschiedenen Lösungsmitteln.

Solche Vorgänge wurden auch quantitativ verfolgt, indem eine 0,1%ige Fe A-Lösung über längere Zeit stehengelassen und auf ihren Gehalt an A und Dehydro-A untersucht wurde. Der graphische Verlauf zeigt, daß A

Tabelle 11. *Die Farbveränderung einer wäßrigen Eisenascorbinatlösung beim Zusatz verschiedener Substanzen.*

Lösungsmittel bzw. zugesetzte Substanz	Zeit in min					Zeit in Std	
	0	15	30	60	120	5	24
Wasser	violett	braunst.	braun	gelb	gelb	Niederschlag	—
Wasser (CO_2)	„	violett	violett	violett	braunst.	hellbraun	gelb, Niederschlag
1% KCl	„	„	braunst.	braun	hellbraun	gelb	Niederschlag
1% NaCl	„	braunst.	braun	hellbraun	gelbbraun	gelb	Niederschlag
2% NaCl	„	violett	braunst.	braun	hellbraun	gelb	kein Niederschlag
4% NaCl	„	„	violett	braunst.	„	gelb	kein Niederschlag
7% NaCl	„	„	„	violett	braun	braun	gelb, kein Niederschlag
10% NaCl	„	„	„	„	violett	braun	schwach gelb
Ringerlösung	„	„	braunst.	braun	braun	hellbraun	gelb, Niederschlag
5 mg Glukose	„	„	„	„	hellbraun	gelb	kein Niederschlag
5 mg Glutathion . .	„	braunst.	braun	hellbraun	gelb	Niederschlag	—
5 mg Hydrochinon .	„	violett	violett	violett	hellbraun	braun	gelb, Trübung
5 mg Brenzkatechin.	dunkelblau	—	—	—	—	—	graublau
5 mg Pyrogallol . .	blau	—	—	—	—	—	—

innerhalb einer Stunde um $^2/_3$ des Anfangswertes absinkt und nach 8 Std völlig zu Dehydro- bzw. 2,3-Diketogulonsäure oxydiert wird. In 10%iger NaCl kann erst nach 24 Std keine A mehr nachgewiesen werden, während in einer 1%igen HCl-Lösung nach dieser Zeit noch 6% erfaßbar sind. Die Dehydro-A sinkt in einer wäßrigen und in 10%iger NaCl-Lösung anfangs um den gleichen Betrag ab wie aus Tab. 12 und Abb. 7 hervorgeht.

Hier fällt die starke Zunahme an 2,3-Diketogulonsäure nach 5 Std auf und die beschleunigte Aufspaltung der Dehydroascorbinsäure ist mit auf die Anwesenheit katalysierender Ferri-Ionen in neutralem Reaktionsmilieu zurückzuführen.

Die Geschwindigkeit der Oxydation wurde dann auch in der WARBURG-Apparatur quantitativ gemessen.*

Der O_2-Verbrauch ist weitgehend von den Metall-Ionen und den Antioxy-

* Die Messungen konnten dank des freundlichen Entgegenkommens des Herrn Dr. WAGNER vom Chemotherapeutischen Forschungsinstitut, Georg Speyer-Haus, durchgeführt werden, dem dafür auch an dieser Stelle für seine freundliche Unterstützung bestens gedankt sei.

Tabelle 12. *Veränderlichkeit der l-Ascorbinsäure, Gesamt-l-Ascorbinsäure und 2,3-Diketogulonsäure in einer wäßrigen Eisenascorbinatlösung.*

Zeit in min	l-Ascorbinsäure	Gesamt-l-Ascorbinsre.	2,3-Diketo-gulonsäure	Gesamtsäure ber. auf l-Asc.	Farbe der Lösung
	in Hundertteilen				
0	23,70	54,6	8,50	61,40	violett
5	20,20	53,5	10,83	63,44	,,
50	11,00	46,2	16,31	61,17	braun
100	10,13	37,2	25,00	60,10	hellbraun
170	3,76	2,78	36,38	61,20	,,
300	—	17,4	45,00	58,61	gelb

dantien abhängig und H. v. EULER[13] beobachtete eine beschleunigte Oxydation in Gegenwart von Metallsalzen. Die Ergebnisse bringt die graphische Darstellung Abb. 8.

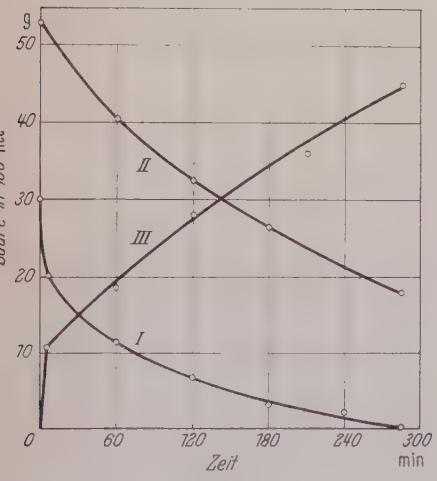


Abb. 7.

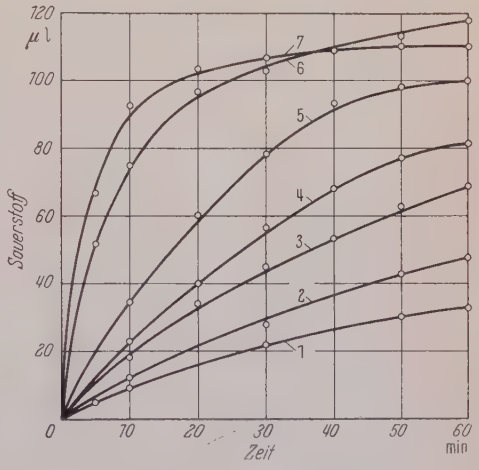


Abb. 8.

Abb. 7. Die Veränderlichkeit der l-Ascorbinsäure (I), der Gesamt-l-Ascorbinsäure (II) und der 2,3-Diketogulonsäure (III) einer wäßrigen Eisenascorbinatlösung.

Abb. 8. Sauerstoffverbrauch bei verschiedenem P_H (Warburg-Apparatur).

1. l-Ascorbinsäure $P_H = 3{,}5$
2. l-Ascorbinsäure und Ferrosulfat $= 3{,}5$
3. Zinkascorbinat $= 7{,}2$
4. l-Ascorbinsäure und Eisenascorbinat (farblose Lösung) $= 3{,}5$
5. l-Ascorbinsäure $P_H = 7{,}0$
6. l-Ascorbinsäure und Ferrosulfat $= 7{,}1$
7. Eisenascorbinat $= 7{,}0$

Fe A in wäßriger Lösung oxydiert sehr rasch und die Reaktionsgeschwindigkeit ist im wesentlichen p_H-abhängig. Es wird eine weitgehende Stabilisierung von Fe A durch Säurezusatz erreicht, wie dies bereits beim Einengen von farblosen Fe A-Lösungen unter Luftausschluß beobachtet werden konnte. Eine Hemmung des Oxydationsverlaufs ist auch durch Zusatz von Neutralsalzen in höheren Konzentrationen möglich.

Betrachtungen zur Konstitution des Fe A.

Der saure Charakter der Ascorbinsäure ist durch die in der Dienolgruppe vorhandenen H-Atome bedingt. Die Enolgruppe am C-Atom 3 besitzt die größere Acidität, so daß bei der Einwirkung von Metallen z. B. Fe aus dieser OH-Gruppe das H-Atom durch Metall ersetzt werden kann; die andere Enolgruppe zeigt eine geringere Acidität. Ein Beweis für die größere Reaktionsfähigkeit der einen OH-Gruppe ist die Reaktion mit Diazomethan. Es bildet sich die Monomethylascorbinsäure und bei einem Überschuß und bei längerem Stehenlassen entsteht die Dimethylascorbinsäure, bei der das H-Atom der 2. Enolgruppe durch Methyl ersetzt ist. Auch bei der Neutralisation von A mit 1 Mol Alkali tritt Salzbildung am C3 ein. Eine Aufspaltung eines Laktonringes wurde bisher nicht erörtert und man vertrat die Annahme, daß die Ascorbinsäure als einbasische Säure reagiert, Fe A scheint sich aber anders zu verhalten. Bei der Reaktion von 1 Mol Fe und 2 Mol A würde sich theoretisch 13,75% Fe ergeben. Dieser Wert wurde in keinem Fall gefunden. Die farblose Verbindung von Fe A geht ohne weitere Fe-Aufnahme in eine blau-violette Verbindung über. Daraus ergibt sich, daß das Eisen in einer besonderen Weise gebunden sein muß. Die Annahme von W. Dewjatnin und A. v. Szent-Györgyi, wonach das gebildete Fe-Komplexsalz als Oxyd eines primär entstehenden Ferro-A anzusehen und Fe scheinbar adsorptiv an A gebunden sei, konnte nicht bestätigt werden, denn bei der Einwirkung von Fe auf A ist eine lebhafte H_2-Entwicklung zu beobachten, so daß eine echte Salzverbindung vermutet werden muß.

Zur Klärung dieser Frage wurde das Verhalten der Mono- [14] und Dimethyl- [15] Verbindung von A gegenüber Fe studiert. Der Fließpunkt der reinen krystallinen 3-Methyl-A (umkrystallisiert aus Methanol und Äther) liegt bei 120° C, derjenige der 2,3-Dimethylverbindung bei 63° C.

A reagiert sofort mit Diazomethan unter Bildung von 3-Methyl-A, die keine Reduktionswirkung zeigt. Sie reagiert in wäßriger Lösung neutral und gibt mit Ferrichlorid eine beständige blau-violette Färbung. Die Dimethyl-A gibt keine Farbreaktion, reduziert nicht und reagiert neutral.

Die 3-Methyl- und 2,3-Dimethyl-A reagiert *nicht* mit Ferrum reductum unter Wasserstoffentwicklung. Bei Zusatz von Ferrosulfat tritt *keine* Blaufärbung auf, auch die Fällung mit Aceton bleibt aus.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß nur das Wasserstoffatom der Enolgruppe am C3 für die Salzbildung mit Fe in Frage kommen kann. Betrachtet man unter den gleichen Bedingungen die Reaktion der Dehydro-A[16] mit Fe, so tritt keine Fe-Dehydroascorbinat-Verbindung auf. Es wird keine Blaufärbung beobachtet und mit Aceton tritt keine Fällung ein.

Die Blaufärbung des komplexen Fe A ist an die Gegenwart von A gebunden und kann nicht einer Reaktion von Dehydro-A mit Ferro- oder Ferri-Ionen zugesprochen werden. Das Ausbleiben der H_2-Entwicklung bei der 3-Methyl- und 2,3-Dimethyl- und Dehydro-A beweist, daß die Salzbildung mit Fe an der Enolgruppe am C3 eintritt.

Will man an Hand der vorliegenden Ergebnisse ein Formelbild diskutieren, so könnte dem Fe A die Formel $(C_6H_7O_6FeOH) \cdot 2\,H_2O$ zugesprochen werden, nachdem bewiesen ist, daß das komplexe Fe A immer H_2O gebunden hält, das etwa dem Gehalt von 2 Mol entspricht:

	Fe	Gesamt-A	H_2O	H	O
Gefundene Werte	19,7%	61,5%	12,8%	4,15%	23,74%
Berechnete Werte	19,7%	62,1%	12,72%	4,24%	25,38%

Die Differenz im C-Gehalt ist auf eine teilweise Oxydation zu Dehydro-A zurückzuführen. Das extrapolierte Molgewicht = 140 deutet auf eine Dissoziation der Verbindung in zwei Ionen hin. Mit der Bildung der blau-violetten komplexen Verbindung ist eine teilweise Oxydation der Ferro- zu Ferri-Ionen und der A zu Dehydro-A verbunden.

Die blau-violette Färbung, die für Fe A charakteristisch ist, beruht auf einer Reaktion der freien Enolgruppe vom C2 mit Ferri-Ionen. Dies ist bewiesen durch die beobachtete Färbung der 3-Methyl-A mit Ferrichlorid.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit werden die chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften von Fe A untersucht. Entgegen der bisherigen Beobachtung wird reines Fe A nur durch Reaktion von A mit Ferrum reductum und Ausfällung mit überschüssigem reinstem peroxydfreiem Aceton erhalten. Unter diesen Bedingungen bleibt in jedem Fall ein Teil Fe ungelöst, was auf die verringerte Konzentration und teilweise Oxydation der Ascorbinsäure zurückzuführen ist. Eine erneute Zugabe von A führt zu einer weiteren H_2-Entwicklung. Die blau-violette Färbung der Reaktionslösung ist durch Ferri-Ionen bedingt. Wird unter Ausschluß von O_2 in einer CO_2-Atmosphäre gearbeitet, so bleibt die Reaktionslösung farblos, sie färbt sich aber bei Luftzutritt sofort blau-violett, ohne daß hierbei Fe weiter in Reaktion tritt. Versetzt man nun die farblose Reaktionslösung mit überschüssigem, peroxyd- und O_2-freiem Aceton, so fällt ein *farbloser* Niederschlag aus, der sich an der Luft sofort blau färbt. Die farblose Lösung gibt beim Einengen unter Luftausschluß eine grau-violette Substanz, die sich farblos in Wasser löst. Der Rückstand enthält neben Fe A auch freie Ascorbinsäure, die in wäßriger Lösung Ferri-Ionen reduziert. Das blau-violette Fe-ascorbinat enthält immer Ferri-Ionen. Der Gehalt an Ferro-Ionen ist unterschiedlich.

Fe A zeigt ein $[\alpha]_D^{20} = + 20,°57$. Im UV-Gebiet entspricht die selektive Absorption von Fe A derjenigen reiner Ascorbinsäure, so daß danach die Dienolgruppe erhalten geblieben ist. Die Oxydation von Fe A wird durch Glutathion nicht gehemmt, dagegen kann dies durch Veränderung des p_H-Wertes oder einen Zusatz von Neutralsalzen erreicht werden. Die im Fe A immer vorhandene Dehydro-A und 2.3-Diketogulonsäure sind ein Maßstab für die oxydative Veränderung.

Eine spontane Verfärbung von Fe A nach Blau-violett erfolgt unter Lufteinfluß, schon nach 2 min langem Stehen (im WARBURG-Apparat gemessen) ist diese Veränderung zu beobachten, nach 10 min ist eine

gelb-braune Verfärbung sichtbar, von da ab erfolgt die weitere Oxydation zu Oxalsäure, die von der Anwesenheit der Fe-Ionen und der freien Ascorbinsäure abhängig ist. Die Blaufärbung von Fe A ist durch die Reaktion seiner Enolgruppe mit Ferri-Ionen bedingt, was durch die Einwirkung von Ferrichlorid auf 3-Methyl-A bewiesen werden kann.

Diese Ergebnisse veranlassen uns zur Aufstellung folgender Formel für Fe A:

$$(C_6H_7O_6FeOH) \cdot 2\,H_2O.$$

Literatur.

[1] v. Giffen, H. J.: Pharmaz. Weekbl. **79**, 369 (1942). — [2] Ruscin, S. L.: E. P. 488784, F. P. 829547; ref. Chem. Zbl. **110**, I, 470 (1939). — [3] Dewjatnin, W, A., u. W. M. Jossikowa: Problems Nutrit (russ.) **9**, 50 (1940); ref. Chem. Zbl. **111**. II. 2169 (1940). — Pharm. (russ.) **11**, 23 (1940); ref. Chem. Zbl. **112**, II, 922 (1941). — [4] Hirst, E. L., R. W. Herbert, u. a.: J. Chem. Soc. London **1933**, 1270. — [5] v. Szent-Györgyi, A.: Helv. Chimica Acta **225**, 168 (1934). — [6] Yamato, R., u. T. Hara: J. agric. chem. Soc. Japan, Bull. **16**, 158 (1940); ref. Chem Zbl.. **112**, I, 1692 (1941). — [7] Maurer, K., u. B. Schiedt: Biochem. Z. **285**, 67 (1936). — [8] Ges. f. chem. Industrie, Basel: Schw. P. 189509; Chem. Zbl. **108**, II, 3919 (1937); Arloing, F., A. Morel, u. A. Josserand: Compt. rend. **201**, 456 (1935); Chemische Fabrik Promonta, Hamburg: Dän. P. 52322; ref. Chem. Zbl. **108**, I, 130 (1937). — [9] Koch, J., u. W. Diemair: Pharmazie **3**, 104 (1948). — [10] Curtze, A.: Pharmazie **4**, 153 (1948). — [11] Levy, L. F.: Nature **152**, 693 (1943). — [12] Szarzynsky, B.: Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Cl. Sci. math. natur., Ser. A **1937**, 462; ref. Chem. Zbl. **113**, I, 1361 (1942). — [13] v. Euler, H.: J. physiol. Chem. (Hoppe-Seyler) **217**,1 (1933). — [14] Reichstein, T.: Helv. Chimica Acta **17**, 510 (1934). — [15] Haworth, W. N.: J. Chem. Soc. **1934**, 1556. — [16] Knobloch, H.: Pharmazie **2**, 70 (1948),

Professor Dr. Dr. W. Diemair, (16) Frankfurt a. M.,
Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie, Paul Ehrlichstraße 40.

Aus dem Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie Frankfurt a. M.

Über den Phosphorstoffwechsel raschwüchsiger Nährhefen.

Von

Willibald Diemair und C. Boresch.

Vorläufige Mitteilung.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 21. Oktober 1949.)

Im Verlauf der Untersuchungen über die Inhaltsbestandteile der Nährhefen [1] erwies es sich als naheliegend, den Phosphatidstoffwechsel genauer zu studieren. Die Beobachtungen der letzten Jahre haben gezeigt, daß raschwüchsige Hefen und Myzele sehr wohl imstande sind, beträchtliche Phosphatidmengen zu synthetisieren, ohne daß man aber genaueres

über den Verlauf der Synthese hätte aussagen können. Die Zusammensetzung der Phosphatide hängt vom jeweiligen Züchtungsalter der Kultur ab [2]. Die Größenordnung des organisch gebundenen Phosphors steht in enger Beziehung zu den dargereichten Substratbedingungen [3]. Außerdem war die Frage zu klären, welche organische P-Bindungen und in welchen Mengen diese vorliegen. Da bekanntlich organisch gebundener Phosphor der Hefen und Myzele nicht durch anorganisch gebundenen $P\,^{32}_{15}$ des Substrates durch Ionenaustausch ersetzt werden soll, wurden Versuche mit $P\,^{32}_{15}$ als Indikator angestellt. Eine genaue analytische Bestimmung des radioaktiven Phosphors ist mit Hilfe des Geiger-Müller-Zählrohres gegeben, so daß der Verlauf in geringsten Konzentrationenverfolgt werden kann. Über die Aufnahme von $P\,^{32}_{15}$ durch Colibakterien berichteten in einer bemerkenswerten Arbeit G. Kausche und H. Haardick [4].

Im Nachfolgenden sollen die bisherigen Beobachtungen über das gärungschemische Verhalten der Hefe torula utilis bei Anwendung von $P\,^{32}_{15}$ berichtet werden.

Eigene Versuche.

Als Nährlösung diente ein Substrat mit 1% Glucose, 0,05% N (als $[NH_4]_2SO_4$), 0,0055% $P\,^{31}_{15}$ (als KH_2PO_4), so wie 0,015% $MgSO_4$ und 0,02% KCl. Gezüchtet wurde die Hefe bei 30° C in Schüttelkulturen zu 100 ml Nährlösung, welche mit 5 ml Hefesuspension — hergestellt aus einem Agarröhrchen und 50 ml H_2O — geimpft worden war [5].

In Zeitabständen von 24 Std wurden der Zucker, der Stickstoff, $P\frac{31}{15}$, $P\frac{32}{15}$, der Säuregrad und der p_H-Wert in der Nährlösung bestimmt, während in der Hefe der Stickstoff, sowie $P\frac{31}{15}$ und $P\frac{32}{15}$ ermittelt wurden [6].

Die Versuchsergebnisse sind in nachfolgenden Abb. 1 und 2 festgehalten. Wiedergegeben wird darin in % der vorgelegten Stoffe der Verbrauch an Zucker sowie die Aufnahme von $P\,^{31}_{15}$ und $P\frac{32}{15}$ durch die Hefe; desgleichen wird der gesamte wiedergefundene $P\,^{32}_{15}$ festgehalten.

Aus Abb. 1 geht hervor, daß die Aufnahme von $P\frac{31}{15}$ sowie der gesamte Gärverlauf dem üblich beobachteten entsprechen, wie auch ein Parallelversuch ohne $P\frac{32}{15}$ zeigt. Die Aktivität, ausgedrückt in Schlägen pro

Minute in 100 ml Substrat (= S/min) betrug bei dieser Versuchsanstellung 1440 S/min; sie nimmt nach 14 Std um einen gewissen Betrag zu, um dann aber gleichzeitig mit der stärkeren Zunahme von P^{32}_{15} in der Hefe wieder abzufallen. Nach der Ursache dieser Erscheinung wird gesucht. Bemerkenswert ist der Vergleich der aufgenommenen Mengen P^{32}_{15}. Der Gehalt von P^{32}_{15} liegt bei einer Gärdauer bis zu 60 Std um 1—5% tiefer als der von P^{31}_{15}. Von da ab nimmt der Gehalt von P^{32}_{15} rasch zu und ist nach beendeter Gärung in der doppelten Menge gegenüber P^{31}_{15} feststellbar. Dabei fällt auf, daß sich Zuckerverbrauch und P^{32}_{15}-Aufnahme in ihrem Verlaufe sehr ähneln. Die Aktivität von 1440 S/min bewirkt demnach eine Hemmung der Zucker- sowie Stickstoffaufnahme bis zu einer 14stündigen Gärdauer und beeinflußt die Aufnahme von P^{32}_{15} nach 60 Std eindeutig.

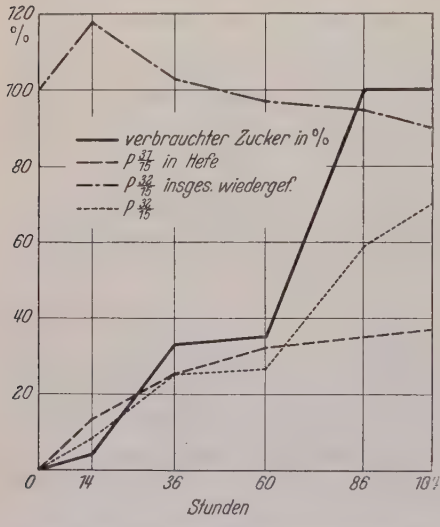


Abb. 1. Versuche mit indiziertem Phosphor. Versuch 1.

Ein Versuch mit der doppelten Aktivität (3360 S/min) zeigt (Abb. 2), worüber an anderer Stelle ausführlich berichtet werden soll, eine besondere Einflußnahme auf den gesamten Gärverlauf.

Auch die morphologische Beschaffenheit der Hefe wird beeinflußt, die eine starke Zellvergrößerung, eine solare Sprossung (Abb. 3) und bei weiterem Wachstum eine oidiumartige und eine myzelartige Anordnung erkennen läßt. Auch hier steigt die gesamte S/min-Zahl anfangs etwas an, um später wie bei Versuch 1 abzufallen. Nach einer langandauernden Hemmung der Zucker-, Stickstoff- und P^{31}_{15}-Aufnahme bis zu 60 Std Gärdauer verändert sich, wie oben berichtet, die Wachstumsform. Die weitere Aufnahme der Substratbestandteile bis zu ihrem Verbrauch vollzieht sich in kürzester Zeit; dabei wird die Aufnahme von P^{31}_{15} im Vergleich zu einer normalen Eiweißgärung ohne P^{32}_{15} verdoppelt. Die P^{31}_{15}

und $P\frac{32}{15}$-Werte der Hefe differieren während des ganzen Versuches nur um 1—5%. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

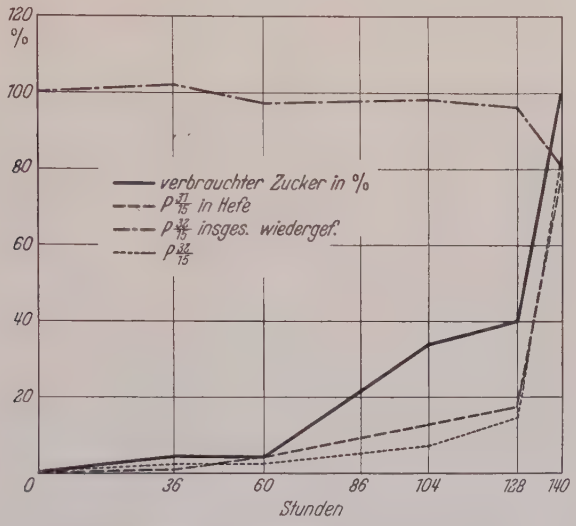


Abb. 2. Versuche mit indiziertem Phosphor. Versuch 2.

Durch die Hefe aufgenommener $P\frac{31}{15}$ *und* $P\frac{32}{15}$ *nach beendeter Gärung.*

Versuche	$P\frac{31}{15}$		$P\frac{32}{15}$	
	mg in Hefe	in % des vorgelegt	S/min in Hefe	in % des vorgelegt
1440 S/′	1,61	37,0	795	70,0
3360 S/′	4,95	81,0	2260	85,0

Zusammenfassung.

Zusammenfassend kann ausgesagt werden, daß die Aufnahmefähigkeit der Hefe für $P\frac{32}{15}$ im Vergleich zu $P\frac{31}{15}$ bei einer Eiweißgärung außerordentlich gesteigert werden kann, und daß $P\frac{31}{15}$ nach erfolgter Wachstumsänderung der Hefe durch $P\frac{32}{15}$ sich ebenso verhält.

Der bisher oft vertretenen Auffassung, wonach die Aufnahmefähigkeit der Hefe für $P\frac{32}{15}$ und $P\frac{31}{15}$ nicht voneinander verschieden sei, kann nicht beigepflichtet werden; denn die bisherigen Untersuchungen lassen eine sehr unterschiedliche Aufnahme dieser beiden P-Arten erkennen. Diese Versuche werden fortgesetzt.

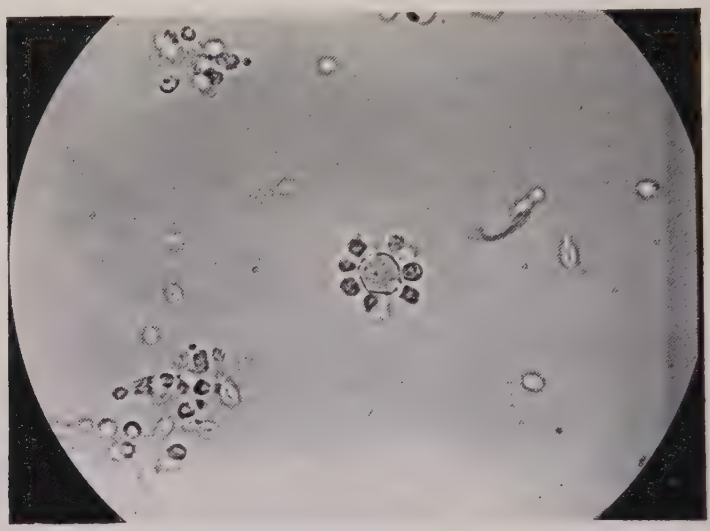


Abb. 3

Literatur.

[1] Diemair, W., u. W. Poetsch: Biochem. Z. **319**, 551 (1949). — [2] Diemair, W., u. C. Boresch: Z. Unters. Lebensm. (im Druck). — [3] Diemair, W., u. C. Boresch: Vorbereitung zum Druck. — [4] Kausche, G., u. H. Haardick: Z. f. Naturforschung **3b**, 433 (1948). — [5] A. a. O.: [2] Eine genaue Beschreibung der technischen Anlage ist in der Veröffentlichung von W. Diemair und C. Boresch, Z. Unters. Lebensm. (im Druck) enthalten.

[6] Die Messungen in dem Geiger-Müller-Rohr wurden liebenswürdigerweise von Herrn Prof. Dr. Riezler, Physikalisches Institut der Universität Bonn, durchgeführt, der uns auch in freundlicher Weise den benötigten radioaktiven Phosphor zur Verfügung stellte. Wir möchten an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Professor Dr. Dr. W. Diemair, (16) Frankfurt a. M.
Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie, Paul Ehrlichstraße 40.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Lang. O. Sauter. H. Freytag.

Die Theorie von Debye-Hückel und ihre Anwendung auf die Lehre vom Löslichkeitsprodukt behandelt B. Naiman[1]. Das Löslichkeitsprodukt schwer löslicher Salze ist bei gleichbleibender Temperatur nur in dem theoretisch zu abstrahierenden Fall konstant, wenn keine anderen Ionen außer denen des schwer löslichen Salzes vorhanden sind, was aber in Wirklichkeit bei der Fällung aus Lösungen niemals zutrifft. Die Konstanz des Löslichkeitsproduktes bleibt erhalten, wenn man nach Lewis[2] den Aktivitätskoeffizienten f einführt. Es gilt z. B. für AgCl: $[Ag^+]f_{Ag^+} \times [Cl^-]f_{Cl^-} = (Ag^+)(Cl^-) = S$, wenn eckige Klammern für die Molarität, runde Klammern für die Aktivität der Ionen gebraucht werden und S das Löslichkeitsprodukt ist. Nach Debye und Hückel[3] kann f in erster Annäherung bei verdünnten Lösungen nach $-\log f = \frac{0{,}51\, Z^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0{,}33a\sqrt{\mu}}$ berechnet werden, wobei Z die Wertigkeit des betrachteten Ions und μ die Ionenstärke bedeuten. $\mu = \frac{1}{2}\Sigma MZ^2$ (M = Molarität einer einzelnen Ionenart). Der zweite Summand des Nenners, der den mittleren Ionendurchmesser aller Ionen der Lösung in Ångströmeinheiten enthält, ist klein und kann vernachlässigt werden. Der so berechnete Aktivitätskoeffizient genügt der Gleichung für S. f ändert sich

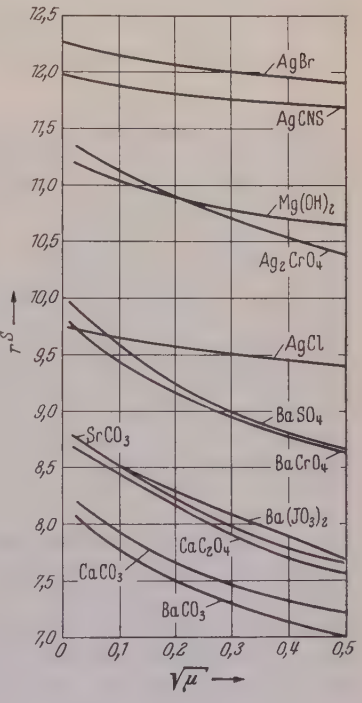


Abb. 1.

[1] J. Chem. Education **26**, 280 (1949).

[2] Lewis, G. N., u. M. Randall: „Thermodynamik", übersetzt von O. Redlich Verlag J. Springer, Wien 1927.

[3] Debye, P., u. E. Hückel: Physik. Z. **24**, 185, 305 (1923).

mit der Art, Größe und Konzentration der Ionen. Jedoch zeigte LEWIS, daß f für Lösungen gleicher Ionenstärke den gleichen Wert hat. Stellt man pS (das ist $-\log S$) graphisch in Abhängigkeit von $\sqrt{\mu}$ dar, so erhält man eine fast lineare Beziehung, wie Abb. 1 zeigt. Das Graphikon kann zur Berechnung von Ionenkonzentrationen schwer löslicher Stoffe benutzt werden. Fällt man beispielsweise AgCl aus einer mit HNO_3 angesäuerten Lösung von $CaCl_2$ durch überschüssiges $AgNO_3$ und hätten dann $[Ca^{++}]$, $[NO_3^-]$, $[Ag^+]$ und $[H^+]$ der Reihe nach die Werte 0,0125, 0,060, 0,005, 0,030, so wäre für die genannten Ionenarten MZ^2 gleich 0,050, 0,060, 0,005, 0,030 und $\Sigma \frac{MZ^2}{2}$ gleich 0,073, somit $\sqrt{\mu} = 0{,}27$. Dem entspricht aus Abb. 1 ein pS von 9,52. Daher $S = 10^{-9{,}52} = 3{,}10^{-10}$. Da $[Ag^+] = 0{,}005$ Mol, berechnet sich $[Cl^-]$ zu $\frac{3{,}10^{-10}}{5{,}10^{-3}} = 6{,}10^{-8}$ Mol[1], wogegen die klassische Theorie $[Cl^-]$ zu nur $\frac{1{,}10^{-10}}{5{,}10^{-3}} = 2{,}10^{-8}$ Mol finden läßt. Der beträchtliche Unterschied zwischen den nach beiden Methoden gefundenen Werten und die mit experimentellen Befunden weit nähere Übereinstimmung der modernen Theorie rechtfertigt deren Einführung im Unterricht der quantitativen Analyse.

R. LANG.

Ein Hochtemperaturbad gefüllt mit Aluminium-Drehspänen beschreibt ST. DJANG[2]. Der rechteckige Kupferbehälter, der mit den Aluminium-Drehspänen gefüllt ist, steht auf einer Kupferplatte, die von unten mit 3 elektrischen Heizelementen geheizt wird. Das Ganze sitzt in einem Außenmantel mit 2,5 cm Abstand, der mit Steinmehl isoliert ist. Die Deckelstücke sind dem Hals der verwendeten Flaschen angepaßt. Die Flaschen werden in einem Kupfergefäß eingestellt, das mit kurzgeschnittener Kupferwolle ausgestopft wird, da sich die Aluminiumspäne der Form der Gefäße nicht genügend anpassen. Regulierung erfolgt durch ein Thermoelement in der Mitte des Bades. Die Konstanz beträgt $\pm$ 1,5° C. Das Bad ist von 100—250° C brauchbar und vermeidet die manchmal störende Verdampfung von den üblichen Flüssigkeitsbädern.

O. SAUTER.

Ein Apparat zur fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck wird von JOHN B. BOWEN[3] beschrieben. Um ein flüchtiges Lösungsmittel bei Atmosphärendruck und anschließend einen weniger flüchtigen Bestandteil bei vermindertem Druck abzudestillieren, ohne die Apparatur umzubauen, wird der Kühler Abb. 1, der aus Pyrexglas anzufertigen ist, empfohlen.

---

[1] Anmerkung des Referenten: Der Verfasser hat es unterlassen, noch durch f_{Ag+} und f_{Cl^-} zu dividieren. Die Division führt zu einem noch höheren Wert von $[Cl^-]$.

[2] Analytic. Chemistry **21**, 873 (1949).

[3] J. Chem. Education **26**, 186 (1949).

Die Dämpfe treten bei AC ein und kondensieren sich an dem „Kühlfinger" F (W_1 und W_2 sind Kühlwasseranschlüsse). Das Destillat tropft durch den Einwegehahn T_1 (Bohrung $\sim$ 8 mm) in den Behälter R. Der Abstand des Kühlfingers von der Außenwand ED beträgt 1,5 mm. Bei Y ist die Vakuumpumpe angeschlossen. Will man das Aufnahmegefäß bei R durch ein anderes ersetzen, dann schließt man den Hahn T_1 und dreht den Zweiwegehahn T_2 im Uhrzeigersinn so, daß die Pumpe statt durch YZ jetzt durch YX saugt. Die kondensierte Flüssigkeit sammelt sich inzwischen bei D an. Ist das Aufnahmegefäß gewechselt, dann öffnet man T_1 wieder und dreht T_2 so, daß wieder durch YZ gesaugt wird. Beim Saugen über YX liegt die Öffnung L von T_2 an dem Rohr Z. L ist mit dem äußeren Luftraum verbunden und gestattet der Außenluft vor Abnahme des Auffanggefäßes in dieses einzudringen. Abmessungen: Innendurchmesser des Außenmantels $\sim$ 2,5 cm, Länge 15 cm, für niedere Siedepunkte von 35—60° etwas länger.

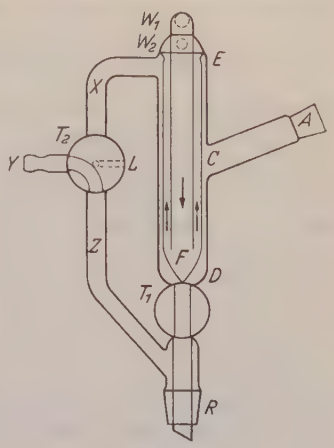


Abb. 1.

R. Lang.

Ein einfaches Austauschgefäß für das chromatographische Arbeiten wird von L. A. Ae. Sluyterman und H. J. Veenendaal[1] beschrieben. Es handelt sich um eine Vorrichtung, die eine Fraktionierung der Eluate fortlaufend ermöglicht, die dabei in möglichst kleine Anteile zerlegt werden. Das Gerät besteht aus einer Scheibe, auf der an der Peripherie in Öffnungen die zu eluierenden Säulen befestigt werden. Diese Scheibe ist mittels einer Kordel und einer Rolle durch ein Gewicht drehbar. Unter die Scheibe werden die Auffanggefäße gesetzt. Die Scheibe trägt Stifte, die im Verein mit zwei kleinen vertikalen auf einer horizontal drehbaren Achse im Abstand der Mittelpunkte der Öffnungen montierten Scheibchen infolge deren einander diametral gegenüber liegenden Ausschnitten die Drehung der großen Scheibe in Abständen verhindern. Wird die Scheibchenachse durch einen kleinen Motor langsam gedreht, so wird jeder Stift erst durch den Ausschnitt des ersten Scheibchens gleiten, dann durch den des zweiten. Die große Scheibe bewegt sich also ruckweise. Die zeitliche Bemessung des Austausches erfolgt durch Änderung der Umdrehungsgeschwindigkeit der Scheibchen. Die Austauschzeit ist so kurz (weniger als 0,1 sec), daß die Gefahr, daß ein Tropfen des Eluats daneben fällt, sehr gering ist. Das Gerät kann leicht aus einem Metallbaukasten gebaut werden und wird zweckmäßig so federnd aufgestellt, daß die Erschütterungen sich wesentlich vermindern.

H. Freytag.

[1] Chem. Weekbl. **1949**, 90.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

A. Eichler. A. Trofimow. Ursula Feldmann. R. Lang.

Die bei der gewichtsanalytischen Bestimmung von Alkalien als Sulfate auftretende Schwierigkeit, das nach dem Abrauchen der Schwefelsäure noch vorhandene Pyrosulfat restlos zu entfernen, umgeht J. Blome[1] dadurch, daß er das pyrosulfathaltige Alkalisulfat wägt, hierauf in Wasser löst und nun den Pyrosulfatgehalt volumetrisch durch Titrieren mit 0,1 n Lauge gegen Methylrot bestimmt. 1 ml 0,1 n Lauge zeigt dabei ein Zuviel von $^1/_{20}$ Millimol $SO_3 = 4{,}003$ mg an ($K_2S_2O_7 + 2\ KOH = 2\ K_2SO_4 + H_2O$). Die so gefundene SO_3-Menge ist von dem Wägungsergebnis abzuziehen. A. Eichler.

Eine genaue Methode zur Trennung von Gallium und Aluminium und zur acidimetrischen Bestimmung von Aluminium, Indium und Gallium ergibt sich aus den Untersuchungen von S. Lacroix[2] über die *Eigen-*

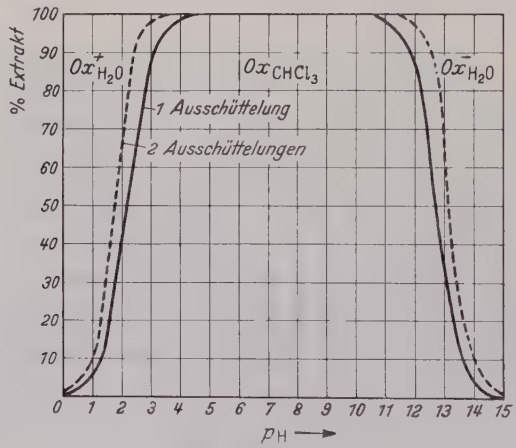
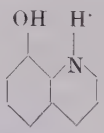


Abb. 1.

schaften der Oxinate der genannten Metalle und deren *Löslichkeit in Chloroform*. Oxin, 8-Oxychinolin, ist infolge seines amphoteren Charakters in saurer Lösung als Base, die das Oxinium-Ion



[1] Pharm. Zentralhalle **88**, 202 (1949).

[2] Analytica Chimica Acta **1**, 260 (1947).

abspaltet, und in alkalischem Medium als Säure, die das Oxinat-Ion

liefert, zu betrachten. Die theoretisch abgeleitete und durch praktische Versuche bestätigte Abhängigkeit der Extrahierbarkeit mit Chloroform vom p_H-Wert der wäßrigen Phase wird durch die in Abb. 1 wiedergegebenen Kurven dargestellt. Diese beziehen sich auf den Fall, daß Chloroform und wäßrige Phase das gleiche Volumen haben. Auch die Extrahierbarkeit der Oxinate von Aluminium, Indium und Gallium mit Chloroform je nach dem p_H-Wert der wäßrigen Phase wurde vom Verfasser berechnet und durch die experimentell gefundenen Werte bestätigt. Die Ergebnisse sind aus den in Abb. 2 dargestellten Kurven zu ersehen. Wesentlich ist, daß bei p_H 2 Galliumoxinat quantitativ mit Chloroform ausschüttelbar ist, während Aluminiumoxinat gar nicht mitgenommen wird. Der von E. B. SANDELL[1]) angegebene Wert von p_H 2,6 bis 3,0 für die Trennung von Gallium und Aluminium als Oxinverbindungen liefert nach den Feststellungen der Verfasser kein brauchbares Resultat, da in diesem Bereich auch Aluminium zum Teil extrahiert wird.

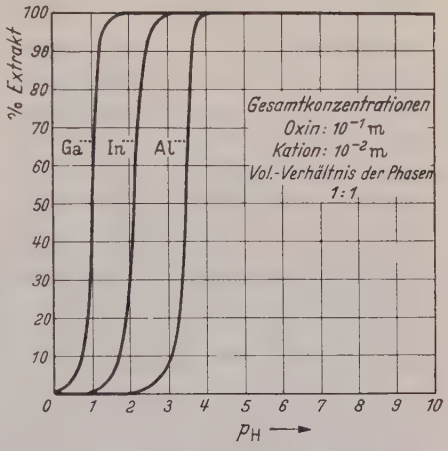


Abb. 2.

Die *acidimetrische Bestimmung des Aluminiums* unter Zuhilfenahme der Löslichkeit seiner Oxinverbindung in Chloroform gliedert sich in zwei Arbeitsgänge, nämlich in die Bestimmungen 1. der freien Säure und 2. der Summe der freien Säure und der Aluminium-Ionen.

Arbeitsvorschrift. 1. Bestimmung der freien Säure. 10 ml der etwa 0,05 m Aluminiumsalzlösung werden in einem 250 ml-Becherglas mit 40 ml Wasser, 2,5 g Kaliumoxalat und 2 Tropfen 0,1%iger alkoholischer Bromthymolblaulösung versetzt. Dann titriert man mit 0,1 n Natronlauge unter Verwendung einer Vergleichslösung bis p_H 7,1 (Verbrauch b ml Natronlauge).

2. Bestimmung der Gesamtacidität. 10 ml der gleichen Aluminiumlösung werden in einer 100 ml-Dekantierflasche, welche 25 ml Chloroform enthält, mit 3 Tropfen Bromthymolblaulösung und 20 ml 0,1 m Oxinlösung (in Chloroform) versetzt. Dann titriert man mit 0,1 n Natronlauge rasch bis zur Grünfärbung des Niederschlags, worauf die Flasche verschlossen und etwa 250mal geschüttelt wird. Ist die wäßrige

[1] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **13**, 844 (1941); E. B. SANDELL, Colorimetr. Determination of Traces of Metals, Interscience Publishers New York (1944).

Phase nach dem Absitzenlassen trübe, so schüttelt man noch etwa 100 mal. Die wäßrige Lösung muß blau gefärbt sein. Den Inhalt der Flasche gießt man dann in ein 250 ml-Becherglas, spritzt den Stopfen mit destilliertem Wasser ab, spült die Flasche 3mal aus und titriert den Überschuß an Lauge mit 0,1 n Salzsäure zurück, bis der Farbton des Indikators einen p_H-Wert von 7,4 anzeigt. Wenn a den Titer der verwendeten Natronlauge, b und c die bei den Titrationen 1 und 2 verbrauchten Mengen Lauge in Milliliter, d den Titer der Salzsäure und e die für die Rücktitration gebrauchte Anzahl Milliliter Salzsäure bedeuten, dann ist $\frac{a \cdot b}{10}$ = Gramm Wasserstoff-Ion (freie Säure) im Liter und $\frac{a\left(c - \frac{de}{a} - b\right) 26{,}97}{30}$ = Gramm Aluminium im Liter.

Die nach dieser Methode erhaltenen Werte sind auf 0,3% genau, die Durchführung der Analyse beansprucht 20 min. Da die Oxinverbindungen vieler anderer Kationen, z. B. auch des Eisen(III)-Ions schwer löslich sind, werden diese alle mitbestimmt. Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen muß man die Titration bei p_H 7,2 abbrechen. Salzsäure- und Schwefelsäure-Ionen stören die Bestimmung nicht. Dagegen ist darauf zu achten, daß das verwendete Kaliumoxalat gegen Bromthymolblau neutral ist. Gegegebenenfalls muß man seine Lösung gegen diesen Indikator neutralisieren (p_H 7,1).

Auf analoge Art können auch *Gallium und Indium* bestimmt werden, da auch diese beständige Oxalatkomplexe und in Wasser schwer lösliche Oxinate bilden. Das beschriebene Titrationsverfahren kann auch potentiometrisch durchgeführt werden. A. Eichler.

Über Reagenzien für den Nachweis der Ionen der Aluminiumgruppe berichtet G. Charlot[1]. Diese Untersuchungen bilden einen Teil der von der „*Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien der Internationalen Chemie-Union*[2] durchgeführten Arbeiten und sollen die seit der Veröffentlichung des 1. und 2. Berichtes der genannten Kommission bekannt gewordenen Reaktionen oder auch ältere nachprüfen. Ferner sollen die Untersuchungen auch besonders spezifische Reaktionen feststellen, wie sie D. Bézier[3] im Rahmen ihrer qualitativen Analyse ohne Trennungsgang anwendet. Die verwendeten Reagenzien gestatten, 1 Teil eines Elementes in Gegenwart von 100 oder 1000 Teilen jedes anderen Elementes nachzuweisen. — Folgende Reaktionen und Trennungsverfahren werden besonders empfohlen:

Zum *Aluminium- und Galliumnachweis* dienen Oxyazofarbstoffe mit der Atomgruppierung $-\underset{|}{\overset{OH}{C}} = C - N = N - \underset{|}{C} = \underset{|}{\overset{OH}{C}} -$. Sie geben mit

[1] Analytica Chimica Acta **1**, 218 (1947).

[2] Tableaux des réactifs pour l'analyse minérale. Premier rapport de la Commission Internationale des réactions et réactifs analytiques nouveaux de l'Union Internationale de Chemie (1938). — Réactifs pour l'analyse qualitative minérale, 2ème rapport de la Commission (1945).

[3] Analytica Chimica Acta **1**, 113 (1947); vgl. diese Z. **130**, 261 (1950).

mit den beiden Metallen innerkomplexe fluorescierende Verbindungen. Von den in Betracht kommenden Farbstoffen eignet sich nach den Feststellungen des Verfassers am besten der von Ch. E. White et C. S. Lowe[1] vorgeschlagene Farbstoff Säurechromblau 2 R (Bayer) bzw. Chromblau NR (Laboratoire Municipal de Paris) (Schultz, Farbstofftabellen Nr. 181).

Prüfung auf *Aluminium*: In ein kleines Reagensglas gibt man einen Tropfen Pufferlösung für einen p_H-Wert von 4—5, hergestellt durch Auffüllen von 12 ml Eisessig und 28 g Natriumacetat auf 100 ml, einen Tropfen 0,01%iger wäßriger Farbstofflösung, einen Tropfen der zu prüfenden Lösung, 3 Tropfen Alkohol und erwärmt. Bei Gegenwart von Aluminium erkennt man im UV-Licht eine orangefarbene Fluorescenz. Ein blinder Versuch gibt im allgemeinen eine zu vernachlässigende Fluorescenz. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion beträgt 0,1—0,2 γ/ml.

Von den störenden Ionen können Nickel, Kobalt und Kupfer durch tropfenweisen Zusatz von 10%iger Alkalicyanidlösung bis zur Lösung des gebildeten Niederschlages im wesentlichen unschädlich gemacht werden. Die oxydierenden Cerium (IV)- und Thallium (III)-Ionen werden durch Bisulfit reduziert, dessen Überschuß man wegkocht. Edelmetalle müssen durch Reduktion mit anschließendem Filtrieren beseitigt werden. Die Ionen von Eisen (III), Molybdän (VI), Vanadium (V), Titan (IV) und Gallium (III) werden durch Fällung mittels Cupferron in saurer Lösung (1,5 n salzsauer) abgeschieden und zusammen mit dem Überschuß des Fällungsmittels mit Äthylacetat extrahiert. Vor der Fällung mit Cupferron ist zweiwertiges Eisen zu dreiwertigem und vierwertiges Vanadium zu fünfwertigem zu oxydieren.

0,5 ml der zu untersuchenden 1,5 n salzsauren Lösung versetzt man mit 0,5 ml frisch bereiteter 6%iger wäßriger Cupferronlösung, schüttelt mit 1 ml Äthylacetat und gießt durch ein mit Wasser benetztes Filter. Das Filtrat wird noch einmal mit 1 ml Äthylacetat geschüttelt und wieder filtriert.

Gallium kann mit Säurechromblau 2 R (Bayer) ebenso wie Aluminium nachgewiesen werden. Zur Trennung von Aluminium verwendet man mit Vorteil die Extrahierbarkeit des Galliumoxinates mit Chloroform bei p_H 2,0 nach G. Lacroix[2].

Beryllium zeigt in alkalischer Lösung starke Fluorescenz mit 1-Amino-4-oxyantrachinon[3] und mit 1,4-Dioxyanthrachinon (Chinizarin)[4].

Ferner reagiert Beryllium in stark alkalischem Bereich sehr empfindlich mit Morin (3, 5, 7, 2′, 4′-Pentaoxyflavon) unter Bildung gelber Fluorescenz[5,6].

[1] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **9**, 439 (1937); **13**, 810 (1941).

[2] Analytica Chimica Acta **1**, 260 (1947); vgl. diese Z. **130**, 354 (1950).

[3] White, C. E., u. C. S. Lowe: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **13**, 809 (1941); Palmes, E. D., W. C. Alford, F. Hyslop, A. R. Monoco, u. L. T. Hairhall: U. S. Public. Health Service Bull. **181**, 10 (1945).

[4] Ebenda und Fletcher, M. H., Ch. E. White, u. M. S. Sheftel: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 179 (1946); vgl. diese Z. **128**, 329 (1948).

[5] Sandell, E, B.: Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **12**, 674, 762 (1940); vgl. diese Z. **128**, 328 (1948).

[6] Goto, H.: Sci. Rpts. Tohoku Imp. Univ. **29**, 287 (1940).

Man bringt in ein Mikroreagensglas 4 Tropfen der zu prüfenden Lösung, 2 Tropfen 0,005%ige alkoholische Morinlösung und 6 Tropfen 4 n Natronlauge. Die schon bei Tageslicht erkennbare gelbe Fluorescenz wird im UV-Licht besonders deutlich.

Der Nachweis gelingt bei intensivem UV-Licht in einer Verdünnung von 10^{-6}, d. h. 10^{-4} Grammionen im Liter. Wegen der Eigenfluorescenz von Morin soll dessen Konzentration niedrig gehalten werden. Der mit vielen Ionen in alkalischer Lösung auftretende Niederschlag ist vor dem Zusatz des Reagenses abzufiltrieren. Die Edelmetalle müssen reduziert und abfiltriert werden, auch Chromat-Ion muß vor der Zugabe des Reagenses reduziert werden. Uran (VI), Wolfram (VI) sowie Vanadium (IV) und (V) setzen die Empfindlichkeit der Reaktion herab, desgleichen Chrom (III). Farbige Ionen schwächen die Fluorescenz oder verhindern sie ganz. Lithium gibt eine merkliche Fluorescenz, wenn es in großen Mengen zugegen ist; auch Scandium, das in der alkalischen Lösung zu einem geringen Teil wieder in Lösung geht, verursacht eine leichte Fluorescenz. Die durch Zink verursachte schwache Fluorescenz kann man durch den Zusatz von etwas Kaliumcyanid verhindern, die durch Calcium hervorgerufene durch Pyrophosphat.

Zirkonium[1] läßt sich in 10 n salzsaurer Lösung mit Morin spezifisch nachweisen, da unter diesen Bedingungen kein anderes Ion Fluorescenz zeigt. Die Reaktion wird nur behindert durch Ionen, die in 10 n Salzsäure gelb oder rot gefärbt sind, oder welche das Reagens zu oxydieren vermögen wie Kupfer (II)-, Eisen (III)-, Chrom (VI)- und Vanadium (V)-Verbindungen, und durch die Edelmetalle. Die Grenze der Nachweisbarkeit liegt bei der Konzentration 10^{-4} Grammion/Liter.

Zur Durchführung der Reaktion gibt man zu 2 Tropfen der zu prüfenden Lösung 1 Tropfen 0,001%ige alkoholische Morinlösung und 10 Tropfen konzentrierte Salzsäure und betrachtet unter der UV-Lampe.

Zum Nachweis des Zirkoniums ist ferner die Reaktion mit Hämatoxylin in n salzsaurer Lösung geeignet. Die gelbe Farbe der Reagenslösung geht in eine rote bis violette über. Die Grenze der Nachweisbarkeit liegt bei 10^{-4} Grammion/Liter.

Ausführung der Reaktion: Zu 2 Tropfen 2 n Salzsäure, die sich in einem Mikroreagensglas oder auf einer Tüpfelplatte befinden, gibt man 1 Tropfen 0,2%ige alkoholische Hämatoxylinlösung und 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung.

Störend wirken außer den Edelmetallen vor allem die Ionen des sechswertigen Molybdäns und Wolframs, welche ebenfalls eine Verfärbung hervorrufen. Die gefärbten Eisen (III)-, Vanadium (IV und V)- sowie die Chromat-Ionen setzen die Empfindlichkeit der Reaktion herab.

Die anderen Metalle der Aluminiumgruppe stören nicht, da sie mit Hämatoxylin nur in schwach saurer, acetatgepufferter Lösung (p_H 4-5) Rot- bzw. Violettfärbung geben. Zinn reagiert auch nur in acetatgepufferter Lösung.[2]

---

[1] Goto, H., Sci. Rpts. Tohoku Imp. Univ. **29**, 287 (1940).

[2] Knudson, H. W., V. W. Meloche, u. C. Juday: Ind. Eng. Chem., Anal. Edit. **12**, 715 (1940); Tartakovskii: Zavodk. Lab. (Betriebslab.) (USSR) **9**, 971 (1940).

Titan reagiert sehr empfindlich mit Resoflavin[1] (BASF) aus der Gruppe der Polyphenole und aromatischen Oxysäuren, von denen die Chromotropsäure am meisten bekannt wurde[2]. Resoflavin gibt bei p_H 4,5 mit Titan eine von Gelb nach Orange übergehende Färbung, in konzentrierter Lösung einen roten Niederschlag. Allerdings gibt das Reagens auch mit vielen anderen Ionen Gelbfärbung, doch sind diese Reaktionen sehr wenig empfindlich, wogegen diejenige mit Titan noch empfindlicher ist als dessen Violettfärbung mit Chromotropsäure.

Ausführung der Reaktion: Zu 1 Tropfen der zu prüfenden Lösung gibt man 2 Tropfen der Pufferlösung mit 12 ml Eisessig und 28 g Natriumacetat in 100 ml, und 1 Tropfen 0,1%ige alkoholische Resoflavinlösung.

Mit dieser Reaktion lassen sich noch 10^{-5} Grammion/Liter Titan nachweisen. A. Eichler.

Eine potentiometrische Methode der Bestimmung von Aluminium in Bronzen und im Stahl wird von B. G. Ivanov und S. M. Bezjajko[3]. empfohlen. Man überführt das Aluminium durch Titration mit Natriumfluoridlösung in den Komplex $[AlF_6]'''$. Als Indikator dient Eisen(III)-salz, das nach vollständiger Bindung des Aluminiums in den analogen Komplex $[FeF_6]'''$ übergeht. Dieser Übergang wird durch scharfen Potentialabfall angezeigt. Man verwendet Platin als Indikatorelektrode. Die Titration erfolgt in CO_2-Atmosphäre mit 0,5 n Natriumfluoridlösung nach der Kompensationsmethode bei einem p_H-Wert der Lösung entsprechend $8 \cdot 10^{-3}$ g-Mol HCl, einem NaCl-Überschuß und in Gegenwart von Alkohol. Die Bestimmung von Aluminium in Bronzen kann auch in Gegenwart von Cu, Mg, Ni und Fe durchgeführt werden. Bei der Bestimmung von Aluminium in Stahl ist eine vorherige Trennung von Eisen erforderlich. Hierbei wird Aluminium in Aluminat und anschließend mit Salzsäure in Aluminiumchlorid übergeführt.

Analyse von Bronze. 0,25 g Bronze werden in 10 ml Salzsäure (1:1) und 3 ml Salpetersäure (D 1,40) gelöst. Die Lösung wird zur syrupähnlichen Konsistenz eingedampft, nach Zugabe von 10—15 ml Wasser mit NH_4OH (1:10) neutralisiert und mit NaCl gesättigt. Danach fügt man ein gleiches Volumen 96%igen Alkohol zu, leitet 5 min CO_2 durch und versetzt mit 2—3 Tropfen gesättigter Ferrisulfatlösung. Ohne das Einleiten von CO_2 zu unterbrechen wird mit 0,5 n Natriumfluoridlösung titriert. Analysendauer 45 min. — *Analyse von Stahl.* Eine Lösung von 5 g Stahl in 100 ml Salzsäure (1:3) wird mit HNO_3 oxydiert, nach Vertreiben der Stickoxyde mit Wasser verdünnt und der Säureüberschuß zum Teil mit 20%igem Alkali neutralisiert. Die schwachsaure Lösung wird nahe zum Sieden erhitzt, in einen 500 ml-Meßkolben, welcher 100 ml 20%ige heiße Lauge enthält, übergeführt und zur Marke verdünnt. Nach Filtration werden 25—50 ml Filtrat mit Wasser verdünnt, mit

[1] Colour Index Nr. 1015; Schultz-Farbstofftabellen Nr. 771.

[2] C. J. van Nieuwenburg: Réactifs pour l'analyse qualitative minérale, 2ème rapport de la Commission internationale S. 122 (1945); ferner u. a.: Pjatschenko u. Raretzki, diese Z. **113**, 42 (1938); Klinger, P., E. Stengel, u. H. Wirtz: Metall und Erz **38**, 124 (1941); Tanheiser, G., u. M. Waterkamp: Arch. Eisenhüttenwesen **15**, 129 (1941).

[3] Zavodsk. Lab. (Betriebslab.) **15**, 511 (1949). [Russisch].

Salzsäure (1:3) angesäuert und mit 1 ml 0,05 n Eisen(III)-chloridlösung gekocht. Nach dem Abkühlen neutralisiert man mit NH_4OH und bestimmt das Aluminium wie oben. Analysendauer 2½ Std. Relativer Bestimmungsfehler 1,5%.

A. Trofimow.

Die Mikrobestimmung des Gesamtkohlenstoffes in Carbonaten, Cyaniden und Alkali- oder Erdalkalisalzen organischer Säuren und deren Mischungen kann nach J. R. La Force, D. F. Ketchum und A. E. Ballard[1] durchgeführt werden, indem man die Substanz mit Natriumbisulfat mischt und im Sauerstoffstrom verbrennt. Der gesamte Kohlenstoff entweicht als CO_2.

Eine Probe von 5—20 mg oder soviel Substanz, daß 3—20 mg Kohlendioxyd entstehen, werden mit ungefähr 60 mg gepulvertem Natriumbisulfat bedeckt. Die Verbrennung wird wie üblich durchgeführt. Wasser wird in Drierit, Kohlendioxyd in Ascarit (Natriumhydroxyd-Asbest) absorbiert. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt etwa $\pm$ 0,1% Kohlenstoff.

Ursula Feldmann.

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von kubischem und monoklinem Zirkonoxyd durch Röntgenanalyse wird von P. Duwez und F. Odell[2] an Stelle des dilatometrischen Verfahrens vorgeschlagen, das zur Feststellung der Gegenwart von monoklinem Zirkonoxyd verwendet werden kann, das aber für eine quantitative Bestimmung nicht ausreicht. Die quantitative Analyse einer krystallisierten Substanz in einer Mischung mittels Beugung von Röntgenstrahlen besteht darin, die relative Intensität einer oder mehrerer Beugungslinien mit einer gegebenen Linie einer Standardsubstanz in Beziehung zu setzen. In diesem speziellen Fall kann auf eine Standardsubstanz verzichtet werden, weil nur zwei polymorphe Formen der gleichen Substanz vorliegen. Die relative Menge der beiden Krystallformen kann ermittelt werden durch das Verhältnis der Intensitäten von einzelnen Linien in den beiden Diagrammen.

In der an die Darlegung dieser Methode anschließenden Diskussion[3] wurden von verschiedenen Seiten Verbesserungsvorschläge gemacht.

Ursula Feldmann.

Zur halb-mikroanalytischen Bestimmung von Kieselsäure benutzt Cl. Duval[4] die Fällung als Hexamethylentetraminverbindung der Silicomolybdänsäure $[Si(Mo_2O_7)_6]H_8(C_6H_{12}N_4)_4 \cdot 4\,H_2O$. An Stelle des Hexamethylentetramins dürften sich auch Antipyrin, Pyramidon. Pyridin, Oxychinolin und die Kationen verschiedener Kobalt(III)-ammine zur Fällung der Silicomolybdänsäure eignen. Durch vorsichtiges Veraschen und Glühen bei 600° führt man die Hexamethylentetramin-

[1] Analytic. Chemistry **21**, 879 (1949).
[2] J. Amer. ceram. Soc. **32**, 180 (1949).
[3] J. Amer. ceram. Soc. **32**, 184 (1949).
[4] Analytica Chimica Acta **1**, 33 (1947).

Verbindung in Silicomolybdänsäure-Anhydrid $SiO_2 \cdot 12\,MoO_3$ über, welches zur Wägung gebracht wird. Der Umrechnungsfaktor dieser Verbindung mit dem Mol.-Gewicht 1788 auf SiO_2 ist 0,0335.

Die Analysenfehler betragen nach Angabe des Verfassers im Durchschnitt 0,5%. Das Verfahren ist bisher zur SiO_2-Bestimmung in Gläsern, in Duraluminium, in natürlichen Wässern, Pflanzenaschen und besonders im Auswurf von Silicose-Kranken verwendet worden.

Arbeitsvorschrift: Die gegebenenfalls durch Schmelzen mit Soda erhaltene Alkalisilicatlösung, die nicht mehr als 10 mg SiO_2 enthalten soll, wird in einem 100 ml-Pyrexkolben mit 1 ml 10%iger, frisch bereiteter Ammoniummolybdatlösung versetzt. Man gibt nun Eisessig bis zu einem p_H-Wert von etwa 3 zu (Universalindikator oder Tüpfeln auf Bromthymolblaupapier), erwärmt den verschlossenen Kolben 10 min lang auf dem Wasserbad, um die Bildung der Silicomolybdänsäure, erkennbar an der Gelbfärbung der Lösung, zu vervollständigen. Die Lösung soll dabei aber nicht heißer als 65° werden. Nach dem Abkühlen unter der Wasserleitung versetzt man mit 2 ml einer 10%igen wäßrigen Lösung von Hexamethylentetramin, läßt den sich bildenden gelben Niederschlag $^1/_4$ Std im Eisschrank absitzen, filtriert, wäscht dreimal mit 10 ml 1%iger Hexamethylentetraminlösung und anschließend mit 5 ml absolutem Alkohol aus. Nach Vortrocknen bei 100° verascht man das Filter samt Niederschlag vorsichtig in einem Porzellantiegel, verbrennt die sich am oberen Rand des Tiegels absetzende Kohleschicht bei schräg liegendem Tiegel sehr vorsichtig und erhitzt den Niederschlag schließlich auf höchstens 600°. Der aus feinen Plättchen bestehende Glührückstand ist in der Hitze gelb, in der Kälte weiß.

Die SiO_2-Bestimmung kann auch maßanalytisch durchgeführt werden.

Dazu erhitzt man den abfiltrierten und gewaschenen Niederschlag im Wasserdampfstrom. Formaldehyd destilliert über und wird in vorgelegter Bisulfitlösung als Formaldehydbisulfit gebunden, das in saurem Milieu gegen Jod unempfindlich ist, in schwach alkalischer Lösung aber mit Jod titriert werden kann. Man versetzt also das Destillat mit 0,1 n Jodlösung bis zur Stärkeblaufärbung, wodurch das überschüssige Bisulfit in Sulfat übergeführt wird. Der Jodverbrauch ist für die Bestimmung ohne Bedeutung. Dann gibt man 2—3 g $NaHCO_3$ zu und titriert sehr langsam mit 0,1 n Jodlösung, bis eine bleibende Blaufärbung auftritt, wobei man gegen Ende der Titration stark schüttelt.

Auf 1 Mol SiO_2 entfallen 4 Mole Hexamethylentetramin, bei deren Zufall 24 Mole Formaldehyd entstehen, welche bei der Titration 48 Grammatome Jod verbrauchen. Die Genauigkeit der Methode beträgt etwa 1% des Kieselsäuregehaltes. Das Verfahren eignet sich besonders zur Bestimmung kleiner SiO_2-Gehalte.

A. Eichler

Die Methode zur colorimetrischen Bestimmung von Kieselsäure, welche S. Lacroix u. Frl. Labalade[1] beschreiben, beruht auf der Farbmessung der gelben Silicomolybdänsäure. Die Methode hat gegenüber den bisherigen den Vorteil, auch bei größeren Kieselsäuremengen und bei Gegenwart von Fluoriden anwendbar zu sein. Die Silicomolybdänsäure $Si(Mo_2O_7)_6H_8$ ist ein wenig stabiler Komplex, dessen Bildung vom p_H-Wert der Lösung, den anwesenden Reagenzien und der Zeit abhängt. Die Farbe des Komplexes wird teilweise oder vollständig durch eine große Anzahl Fremd-Ionen zerstört. Bei p_H 1,5 bis 1,7 ist die Farbe beständig, und das Maximum

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 383 (1949).

der Färbung wird in 15 min erreicht. Mit sehr kleinen Kieselsäurenmengen stellt sich das Gleichgewicht schneller ein. Um das p_H-Gebiet von 1,5 bis 1,6 genau zu erreichen, ohne jedesmal eine neue p_H-Messung zu benötigen, wird folgende Arbeitsweise vorgeschlagen: Man versetzt die angesäuerte Lösung mit einer bestimmten Menge Aluminiumsulfat und fügt anschließend Natriumhydroxydlösung bis zur beginnenden Ausfällung von Aluminiumhydroxyd zu. Dieser Fällungsbeginn liegt genau bei p_H 4,6. Es genügt nun, eine ein für allemal bestimmte Menge titrierter Schwefelsäure hinzuzufügen, um den gewünschten p_H-Wert (1,6) zu erreichen. Metalle, deren Hydroxyde in stärker saurem Gebiet als Aluminiumhydroxyd ausfallen, wie Eisen (III), Titan (IV), Zirkon (IV) werden vor der Si-Bestimmung in alkalischem Medium abgetrennt. Der Silicomolybdänsäurekomplex ist nur in Gegenwart eines Überschusses von Molybdat beständig. 5 ml einer 10%igen Molybdatlösung sind im allgemeinen ausreichend. Temperatureinflüsse sind unter den gegebenen Bedingungen zu vernachlässigen. Unter den benutzten Bedingungen folgt die Silicomolybdänsäure nicht dem Beerschen Gesetz, daher ist eine Eichkurve notwendig.

Zur Aufstellung dieser Eichkurve benutzt man eine Silicat- und eine Molybdatlösung, die wie folgt hergestellt werden. Silicatlösung: Reines pulverisiertes Siliciumdioxyd wird in einer Platinschale 15 min lang erhitzt. Nach Abkühlen im Exsiccator wägt man ungefähr 200 mg in einer Silberschale genau ein, fügt ungefähr 4 g Natriumhydroxyd in Pastillen zu und erhitzt die Mischung 20 bis 30 min lang zum Schmelzfluß. Der kalte Rückstand wird mit destilliertem Wasser aufgenommen und zur Abtrennung von etwa vorhandenem Silberoxyd schnell in einen 1 l-Meßkolben filtriert. Nach dem Waschen wird aufgefüllt und sofort in ein Gefäß umgegossen, das nicht durch Alkalien angreifbar ist. Die Lösung ist einen Tag haltbar. *Molybdatlösung:* Man löst 25 g Ammoniummolybdat in ungefähr 200 ml lauwarmem destilliertem Wasser und fügt Natriumhydroxyd bis zur Rotfärbung von Phenolphthalein zu. Durch diese Maßnahme verhindert man die sonst leicht eintretende Ausfällung von Molybdänsäure. Man füllt auf 250 ml auf und filtriert, falls die Lösung getrübt ist. Zur Aufstellung der Eichkurve gibt man wechselnde abgemessene Mengen (von 0—25 ml) der Silicatlösung in einen 100 ml-Meßkolben und behandelt ebenso, wie später für die Durchführung der Analyse beschrieben wird. Von den erhaltenen Werten wird der Wert eines Blindversuches (ohne Molybdat) abgezogen.

Ionen, die mit Silicium oder Molybdän Komplexe bilden, wirken störend. Die organischen Ionen (Tartrat, Citrat) können durch Oxydation mit Permanganat zerstört werden. Die Störung durch Fluorwasserstoff kann durch Zugabe einer genügenden Menge Borsäure aufgehoben werden. Die Störung durch reduzierende Ionen wird vermieden durch Zugabe einer kleinen Menge Ammoniumpersulfat. Sind gefärbte Ionen zugegen, so ist es notwendig, mehrere Eichkurven entsprechend den wechselnden Konzentrationen der störenden Ionen aufzunehmen. Phosphor- und Arsenmolybdänsäure folgen ebenfalls nicht dem Beerschen Gesetz. Ihre Eichkurven liegen aber bei entsprechender Wahl der Abszisse fast genau über der der Silicomolybdänsäure. Es zeigt sich, daß 6,90 mg Phosphor bzw. 187 mg Arsen 1,00 Silicium äquivalent sind. Man kann also Arsen und Phosphor gesondert bestimmen und dann die entsprechenden Werte vom Ergebnis abziehen.

Durchführung der Bestimmung: Man versetzt 25 ml der Silicatlösung (maximal 200 mg Siliciumdioxyd pro Liter enthaltend), im 100 ml-Meßkolben mit ungefähr 10 ml 9 n Schwefelsäure und $^1/_4$ bis 1 ml molarer Aluminiumsulfatlösung und fügt dann tropfenweise n Natronlauge bis zur beginnenden Ausfällung von Aluminiumhydroxyd zu. Nach Zugabe von 9,5 ml n Schwefelsäure, 5 ml Ammoniumpersulfatlösung (10%ig) und 5 ml Molybdatlösung wird mit 0,039 n Schwefelsäure von $p_H = 1{,}6$ auf 100 ml aufgefüllt. Nach 10 min Warten wird im Photometer (Küvette = 2 cm) gemessen. Aus der Eichkurve kann dann der gesuchte Wert entnommen werden, wobei die beschriebenen Korrektionen zu berücksichtigen sind.

Anwendungen: Von *Aluminium-Legierungen* mit 1% Silicium löst man ungefähr 800 mg unter Erwärmen in einer großen Nickelschale in 50 ml destilliertem Wasser und 5 g Natriumhydroxyd, bringt die Lösung nach dem Abkühlen in einen 250 ml-Meßkolben, füllt auf und verfährt weiter wie angegeben. Genauigkeit 1%. Bei Aluminium-Legierungen mit 0,1% Silicium geht man von 4 g Legierung aus und gibt 24 g Natriumhydroxyd nach und nach zu. Genauigkeit 3%.

Bestimmung von Kieselsäure in Natriumfluorid: Ungefähr 500 mg Probe werden in einer Silberschale mit 3 g Natriumhydroxyd bei möglichst niedriger Temperatur 15 min geschmolzen. Nach dem Abkühlen nimmt man den Rückstand in Wasser auf, filtriert in einen 250 ml-Meßkolben, der 100 ml Wasser enthält, und verarbeitet wie üblich weiter mit dem Unterschied, daß man 10 ml 2,5%iger Borsäurelösung zugibt, bevor man auf den p_H-Wert der beginnenden Fällung von Aluminiumhydroxyd bringt. Genauigkeit: 0,5—2%, je nach Kieselsäuregehalt.

Zur Analyse von *Natriumsilicofluorid* geht man von 250 mg Substanz und 3 g Natriumhydroxyd aus und bringt die Lösung auf 500 ml. Genauigkeit 0,5%.

Bestimmung in *Aluminiumfluorid:* Man erhitzt etwa 500 mg Probe in einer Platinschale mit 4 g Alkalicarbonat und 4 g Borsäure bis zum klaren Schmelzfluß, nimmt den Rückstand mit 0,1 n Natronlauge auf und bringt die Lösung in einen 250 ml-Meßkolben. Genauigkeit 1—2%, je nach Siliciumgehalt.

Bestimmung in *Berylliumfluorid* oder *Natrium-Berylliumfluorid:* Man erhitzt 250 mg feingepulverter Substanz mit 2 g Alkalicarbonat und 2 g Borsäure zum Schmelzfluß und verarbeitet nach der üblichen Methode weiter unter Zugabe von 10 ml Borsäurelösung. Genauigkeit 1—2%, dem Gehalt der Kieselsäure entsprechend.

Bestimmung in *Bauxit:* 500 mg werden in einer Silberschale mit 4 g Natriumhydroxyd 30 min lang geschmolzen. Nach Abkühlen wird in destilliertem Wasser aufgenommen und schnell in einen 250 ml-Meßkolben filtriert, der 100 ml Wasser enthält. Genauigkeit 1% (bei einem Kieselsäuregehalt von 2—4%).

Ursula Feldmann.

Zur Bestimmung von geringen Mengen Wassers in Stickstofftetroxyd haben G. C. Whitnack und Cl. J. Holford[1] ein neues Verfahren angegeben. Bei diesem wird die bei der Reaktion $N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$ gebildete Säure im Stickstoffstrom über auf 280° erhitztes Natriumcarbonat geleitet und hierbei in die entsprechenden Natriumsalze, Kohlendioxyd und Wasser übergeführt. Ein etwa verbleibender Rest von Stickstoffoxyden wird bei 600° an Kupferoxyddraht zerlegt. Das Natriumcarbonat gibt bei 280° das Wasser wieder ab, so daß dieses in mit wasserfreiem Calciumsulfat („Drierite") gefüllten Absorptionsröhren aufgefangen und gewogen werden kann. Die Anordnung der Apparatur ist aus Abb. 1 ersichtlich. In das Reaktionsgefäß kommen

[1] Analytic. Chemistry **21**, 801 (1949).

0,5—1 g Stickstofftetroxyd, in eine Ampulle eingeschmolzen. Der Schliff zwischen dem unteren und oberen Teil des Reaktionsgefäßes B wird mit einem geeigneten Kitt abgedichtet. Die Zertrümmerung der Probenampulle im Reaktionsgefäß erfolgt durch magnetisch ausgelöstes Herabfallen eines kleinen, mit Eisenstücken gefüllten Glasgefäßes von etwa 20 g Gewicht. Das mit Trockeneis-Aceton-Mischung gefüllte Kühlgefäß N wird einige Zeit nach erfolgter Zertrümmerung entfernt. Nach

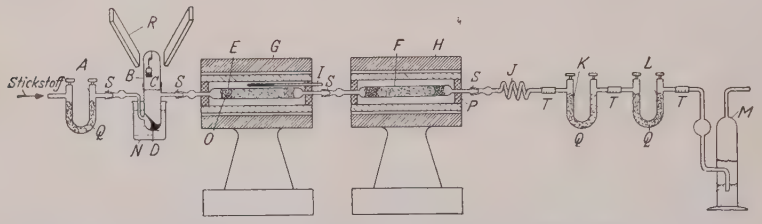


Abb. 1. Apparatur zur Bestimmung von Wasser in Stickstofftetroxyd.
A U-Rohr (Trockenrohr); *B* Reaktionsgefäß; *C* Mit Eisen gefülltes Glasgefäß; *D* Ampulle mit Stickstofftetroxyd; *E* Verbrennungsrohr; *F* Verbrennungsrohr; *G, H* Elektr. Öfen; *I* Thermometer; *J* Glasrohrspirale; *K, L* Absorptionsrohre; *M* Absorptionsflasche mit Diphenylamin-Schwefelsäure; *N* Gefäß mit Kältemischung; *O* Glaswolle; *P* Asbestscheiben; *R* Wasserfreies Calciumsulfat (Drierite); *S* Stabmagnete; *X* Schliff-Verbindungen; *Y* Gummischlauch.

Beendigung des Versuches werden die letzten Reste der Probe durch Erwärmen des Reaktionsgefäßes und der exponierten Teile der Apparatur mit einer Spirituslampe übergetrieben. Vor Beginn der Bestimmung müssen Luft und Wasserdampf aus der Apparatur durch einen trockenen Stickstoffstrom entfernt werden, bis die Absorptionsröhren K und L nach jeweils 1 Std innerhalb $\pm$ 0,2 mg konstantes Gewicht haben.

A. Eichler.

Über Fällungen von Arsen, Antimon und Wismut durch metallisches Kupfer in Gegenwart von Alkalicyaniden und Alkalien berichtet M. Kohn[1].

Man erhitzt 10 ml der alkalischen, eventuell tartrathaltigen Lösung der Metallsalze mit 1 g Natriumcyanid und 0,5 g Kupferwolle zum Sieden. Arsen, Antimon oder Wismut werden zu den Elementen reduziert, während Kupfer als Alkalikupfer(I)-cyanid in Lösung geht:

$$3\,Cu + 6\,NaCN + 3\,H_2O + As(ONa)_3 = 3\,[Cu(CN)_2]\,Na + 6\,NaOH + As$$
$$3\,Cu + 6\,NaCN + 3\,H_2O + Sb(ONa)_3 = 3\,[Cu(CN)_2]\,Na + 6\,NaOH + Sb$$
$$3\,Cu + 6\,NaCN + Bi(OH)_3 = 3\,[Cu(CN)_2]\,Na + 3\,NaOH + Bi$$

Werden die Reaktionen in einer Platinschale bei Berührung des blanken Kupfers mit dem polierten Platin ausgeführt, so bedecken die Niederschläge nicht nur das Kupfer, sondern auch das Platin. In Abwesenheit von Alkalicyanid reduziert metallisches Kupfer die anderen Metallsalze nicht, vielmehr werden umgekehrt alkalische Kupferlösungen (z. B. Fehlingsche Lösung) durch Arsen, Antimon und Wismut zu metallischem Kupfer reduziert, z. B.

$$3\,CuO + 2\,As + 3H_2O = 2\,As(OH)_3 + 3\,Cu.$$[2]

Ursula Feldmann.

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 295 (1949).
[2] Vgl. M. Kohn, Monatsh. Chem. **42**, 87 (1921).

Über die jodometrische Titration von Arsenit in alkalischen Lösungen stellte R. K. McAlpine[1] Untersuchungen an. Die Reaktionen zwischen Alkaliarsenit und Jodlösung entsprechen folgenden Gleichungen:

$$J_3 = J' + J_2 \qquad K = 1{,}4 \times 10^{-3} \qquad (1)$$

$$J_2 + HAsO_2 + 2\,H_2O = HAsO''_4 + 2\,J' + 4\,H^{\cdot} \qquad K = 7 \times 10^{-2} \qquad (2)$$

$$J_2 + H_2O = HJO + J' + H^{\cdot} \qquad K = 3 \times 10^{-13} \qquad (3)$$

$$HJO = H^{\cdot} + JO' \qquad K = 3 \times 10^{-11} \qquad (4)$$

$$3\,JO' = JO_3' + 2\,J' \qquad (5)$$

Die Reaktionen (1), (3) und (4) verlaufen rasch bis zum Gleichgewicht, ebenso Reaktion (2), die in alkalischer Lösung praktisch vollständig ist. Mit Benutzung von Washburns[2] Angaben und den genauen Gleichgewichtskonstanten läßt sich bei p_H 11,85 ein Fehler von 0,001% errechnen, der auf die Reaktion (3) zurückzuführen ist. Direkte Titrationen von Natriumarsenit in Gegenwart verschiedener Puffersubstanzen ergeben identische Resultate mit der mit einer 50 ml-Bürette zu erreichenden Genauigkeit, wenn der p_H-Endwert zwischen 6,9 und 10,6 liegt. Selbst bis zu p_H = 11 sind noch gute Werte zu erhalten; bei p_H-Stufen über 11 verbraucht man steigend zuviel Jodlösung. Der Mehrverbrauch ist auf Reaktion (5), die Folgereaktion von (1), (3) und (4) zurückzuführen. Reaktion (5) verläuft in alkalischer Lösung langsam und irreversibel. Wenn man beim Titrieren nicht gut umschwenkt, kann Reaktion (5) auch zufolge eines lokalen Jodüberschusses einen störenden Umfang annehmen, falls die p_H-Stufe schon nahe an 11 liegt. Die langsame Entfärbung einer austitrierten in einem offenen Becher befindlichen Lösung beruht auf Reaktion (5), wahrscheinlich verbunden mit einer geringen Verflüchtigung von Jod.

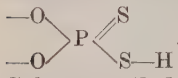
Die folgenden Verfahren werden zur grundlegenden Stellung von Jodlösung gegen Arsentrioxyd empfohlen. a) Etwa 0,23 g As_2O_3 und 3 g Na_2CO_3 werden in 20 ml destilliertem Wasser unter Erwärmen auf 60—70° gelöst. Die Lösung wird auf 100 ml verdünnt, abgekühlt, mit 1 g $NaHCO_3$ versetzt und mit Jodlösung unter Verwendung von Stärke als Indikator titriert. b) Man gebraucht 10 ml 3 n NaOH-Lösung, um As_2O_3 kalt aufzulösen. Die Lösung wird auf 100 ml verdünnt, worauf man 3 g $NaHCO_3$ oder 2 g NH_4Cl zufügt. Sodann wird unter Beigabe von Stärkelösung mit Jodlösung titriert. Die Methode a) ergibt einen p_H-Wert von 10,4 bei Beginn und 9,5 zu Ende der Titration. Bei Methode b) hat man mit dem $NaHCO_3$-Puffer die p_H-Stufen 11 und 10,5 und mit dem NH_4Cl-Puffer die p_H-Stufen 9,9 und 9,4 zu Beginn bzw. zu Ende der Titration. R. Lang.

Über eine auf Molybdän spezifisch reagierende Atomgruppe berichtet A. J. Busev[3]. Derivate der Dithiophosphorsäure, wie Dimethyldithiophosphorsäure, Diäthyldithiophosphorsäure, Diisoamyldithiophosphorsäure stellen hochempfindliche und spezifische Reagenzien auf Molybdän dar und ermöglichen noch den Nachweis von 10—20 γ Mo in Gegenwart von W, U, V, Ti und anderen Elementen bis zu der Verdünnung

[1] J. Chem. Education **26**, 362 (1949).

[2] Washburn, E. W.: J. Amer. Chem. Soc. **30**, 31 (1908) [vgl. dazu auch Thiel, A., u. E. Meyer: diese Z. **55**, 177 (1916) (d. Ref.)].

[3] Dokl. Akad. Nauk SSSR (Ber. Akad. Wiss. USSR) **66**, 1093 (1949) [Russisch].

1:100000. Die dabei gebildeten himbeerroten innerkomplexen Verbindungen sind unlöslich in Wasser, aber gut löslich in nichtpolaren organischen Lösungsmitteln. Die Bildung der Komplexverbindungen verläuft über die Sulfhydrylgruppe — SH in der Atomgruppierung  . — Die zu untersuchende Lösung wird mit gleicher Menge Salzsäure (1:1) angesäuert und eine gesättigte wäßrige Lösung des Reagenses zugegeben. Nach einigen Sekunden tritt bei Gegenwart von Mo eine rote oder himbeerrote Färbung ein.

A. Trofimow.

Für die potentiometrische Bestimmung von Chlor in Gegenwart von Schwefeldioxyd empfehlen M. P. Berkovič und G. S. Luzina[1], das Gas durch Kaliumxanthogenatlösung zu leiten. Chlor wird absorbiert und reagiert nach der Gleichung:

$$2\,C_2H_5OCS_2' + Cl_2 \rightarrow (C_2H_5OCS_2)_2 + 2\,Cl'.$$

Der Xanthogenat-Überschuß wird anschließend mit Silbernitratlösung titriert.

Um bei der Ausarbeitung der Methode eine bestimmte und konstante Gaskonzentration zu erhalten, leiteten die Autoren Luft durch Chlorwasser und durch wäßrige Lösung von SO_2. Die zu untersuchende Luft wird mit Hilfe eines Aspirators durch 2 mit je 10 ml 0,002 n Kaliumxanthogenatlösung beschickte Petriröhren mit einer Geschwindigkeit von 20—25 l/h durchgeleitet. Der Inhalt beider Gefäße wird in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt. Für die Bestimmung von Chlor werden zu 25 ml Lösung 2—3 Tropfen Phenolphthalein, 2,5 ml 0,1 n Schwefelsäure und gesättigte Lösung von SO_2 in Wasser bis zur Entfärbung des Indikators zugegeben. Danach wird die Lösung mit 0,002 n $AgNO_3$-Lösung potentiometrisch titriert. Die Titration wird mit Silberdraht als Indikatorelektrode und mit Graphit- oder Carborundumstab als Vergleichselektrode durchgeführt. Die Löslichkeit von Ag-Xanthogenat ist bedeutend geringer als die Löslichkeit von AgCl oder AgJ. In Gegenwart von schwefliger Säure oder ihrer Salze bleibt der Niederschlag von Ag-Xanthogenat während der Dauer der Titration hellbraun. Sulfit-Ionen verhindern eine Oxydation des Niederschlages durch den Luftsauerstoff. Das Ende der Titration erkennt man an dem ausgeprägten Sprung der Nadel des Galvanometers bzw. Millivoltmeters, außerdem auch an der Farbänderung des Niederschlages. Nach Zersetzung des Xanthogenates mit einem Oxydationsmittel kann HCl nephelometrisch oder potentiometrisch bestimmt werden.

Kaliumäthylxanthogenat wird durch Lösen von 0,32 Äthylxanthogenat in 1 Liter 0,05 n Kalilauge hergestellt.

Die angeführte Methode ist anwendbar bei Chlorkonzentrationen unter 0,1 mg/l Luft. Bei höherer Chlorkonzentration wird die zu untersuchende Luft in einen mit 20 ml K-Xanthogenatlösung gefüllten und bis 150 mm evakuierten 1-l-Rundkolben eingeleitet und die Lösung nach 15—20 min wie oben untersucht. — Die vorgeschlagene Methode gibt gut übereinstimmende Ergebnisse mit dem Verfahren der Chlorbestimmung mit arseniger Säure.

A. Trofimow.

[1] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **15**, 534 (1949) [Russisch].

Einige Reaktionen von Ferro- und Ferricyaniden beschreibt M. Kohn[1].

Die Ferricyanide von Kupfer, Cadmium, Kobalt und Nickel sind leichter löslich als die entsprechenden Ferrocyanide. Fällt man also diese Metalle als Ferricyanide und fügt anschließend Kaliumferrocyanid zu, so wird Kaliumferricyanid zurückgebildet, während die Niederschläge nun aus den schwerer löslichen, mitunter charakteristisch gefärbten Ferrocyaniden bestehen.

3 ml 0,1 mol Kupfersulfatlösung werden mit 3 ml 0,1 mol Kaliumferricyanidlösung gefällt, worauf man 3 ml 0,1 mol Kaliumferrocyanidlösung zusetzt. Das gelbgrüne Kupferferricyanid verschwindet und es bildet sich braunes Kupferferrocyanid. Unter gleichen Umständen übergeht das gelbe Cadmiumferricyanid in weißes Ferrocyanid, das braungelbe Nickelferricyanid in hellgrünes Ferrocyanid, das rote Kobaltferricyanid in graugrünes Ferrocyanid.

Natrium- und Kaliumoxalat reagieren mit den Ferricyaniden von Kupfer, Cadmium, Zink, Nickel und Kobalt unter Bildung der löslichen Alkalidoppeloxalate und Alkaliferricyanid. Ammoniumoxalat reagiert ebenso mit den Ferricyaniden von Kupfer, Cadmium, Zink und Nickel, aber nicht mit Kobaltferriyanid. Man verwendet kalt gesättigte Lösungen von Natriumoxalat und Ammonoxalat oder eine 3%ige Lösung von Kaliumoxalat.

Fügt man zu den Lösungen der Ferricyanide in Oxalat Ferrocyanid, so werden die Ferrocyanide gefällt.

Ursula Feldmann.

Ein neues empfindliches und spezifisches Reagens auf Kobalt haben R. Kuhn u. E. Ludolphy[2] im 1-oxybenzolazo-2-phenylamino-naphthalin $C_{22}H_{17}N_3O$ (Mol.-Gew. 339, 2) gelegentlich ihrer Untersuchungen über Naphtho-triazoliumsalze als Reduktionsindikatoren für biologisches Material gefunden.

Zur Darstellung des Reagenses werden 2 g 1-Phenyl-2-oxyphenyl-naphtho-1′2′: 4,5 triazoliumchlorid $C_{22}H_{16}N_3OCl$[3] in 20 ml Methylalkohol unter Zusatz von etwas Natronlauge mit der berechneten Menge 70%igem Natriumdithionit bei 20° reduziert; die Abscheidung des Azokörpers wird durch Wasserzusatz vervollständigt. Das Präparat läßt sich aus Aceton als goldglänzende rote Stäbchen mit dem Schmelzpunkt 151° umkrystallisieren.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des so gewonnenen Oxyazokörpers mit Kobalt (II)-acetat, so erhält man eine tief indigoblaue Lösung, aus welcher bei hinreichender Konzentration der Kobaltkomplex in blauschwarzen Krystallen ausfällt. 0,1—0,5 γ Kobalt in 1 Tropfen Lösung lassen noch Blaufärbung erkennen. Nickel (II)-acetat sowie Kupfer (II)-acetat stören etwas durch eine schwach kirschrote bzw. schwach weinrote Färbung. Eisen(II)-, Mangan(II)- und Zinksulfat sowie Quecksilber(II)- und Uranyl-acetat geben keine wesentlichen Färbungen. Eisen(II)- und Zinksulfat u. a. verzögern bzw. verhindern

[1] Analytica Chimica Acta **3**, 297 (1949).
[2] Lieb. Ann. **564**, 35 (1949).
[3] Über die Darstellung und Eignung als Reduktionsindikator siehe ebenda.

aber die Bildung der Kobalt-Komplexverbindung. Durch heiße konzentrierte Salzsäure wird sie zersetzt, gegen heiße, konzentrierte Natronlauge ist die Verbindung beständig. Ihre blaue Lösung in Aceton weist eine Absorptionsbande bei 619 mμ auf. A. Eichler.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

H. Freytag. E. Baertich. A. Trofimow. A. Eichler.

Mit der Bestimmung von Tetraäthyl-pyrophosphat, welches den biologisch wichtigen Bestandteil des technischen Produktes und des sogenannten Hexaäthyl-tetraphosphats bildet, beschäftigen sich A. R. Wreath und E. J. Zickefoose[1]. Die zu untersuchende Probe wird bei Raumtemperatur in 25%igem wäßrigem Aceton gelöst. Dadurch werden die Äthyl-polyphosphate rasch zu sauren Produkten hydrolysiert, die durch ein anionenaustauschendes Harz (Amberlite IR-4B entfernt werden. Tetraäthylpyrophosphat **(I)** verbleibt fast unhydrolysiert in Lösung. Es wird in der Lösung bestimmt, indem man einen Überschuß an titrierter Lauge einwirken läßt und den unverbrauchten Laugerest mit Säure zu p_H 6 zurücktitriert. Mit Lauge im Überschuß erfolgt Hydrolyse zu Diäthylorthophosphat:

$$(C_2H_5)_4P_2O_7 + H_2O \rightarrow 2\,(C_2H_5)_2HPO_4$$
$$2\,(C_2H_5)_2HPO_4 + 2\,NaOH \rightarrow 2\,Na(C_2H_5)_2PO_4 + H_2O$$

Zur Ausführung gibt man 2,5 g (wenn der I-Gehalt mehr als 50% beträgt, 1,0 g) zu 50 ml einer 25%igen wäßrigen Acetonlösung in einem 125 ml-Scheidetrichter. Man mischt gut durch und beläßt 15 min bei 25±2° C. Wegen der Luftfeuchtigkeit muß das Abwägen der Substanz in einem Wägegläschen mit eingeschliffenem Stopfen geschehen. Dann schickt man die Lösung durch eine Amberlite-Säule mit einer Geschwindigkeit von 25 ml/min. Trichter und Säule werden dreimal mit 50 ml 25%igem wäßrigem Aceton gewaschen, wobei das Harz stets mit einer 2,5 cm hohen Flüssigkeitsschicht bedeckt bleiben muß. Die Harzsäule stellt man aus einer 100 ml-Bürette her, die am unteren Ende mit Glaswolle verschlossen wird und die man mit 30 g Amberlite füllt, das durch Sieben von allen Teilchen unter 30 Maschen befreit wurde. Vor dem Füllen wird das Harz mit Wasser vermischt und bedeckt. Hierauf wird die Säule mit 150 ml einer 3%igen Natronlauge (Geschwindigkeit 5 ml/min) und anschließend mit Wasser (25 ml/min) solange gewaschen, bis der Ablauf Phenolphthalein nicht mehr rötet. Nach dem Ersetzen des Wassers durch wäßriges Aceton ist die Säule gebrauchsfertig.

Die bei der Analyse anfallenden Abläufe vereinigt man in einem 250 ml-Meßkolben, verdünnt sie mit Wasser bis zur Marke und gibt hiervon 100 ml in einen 250 ml-Becher. Dann fügt man 50 ml 0,1 n Natronlauge zu, rührt gut um und läßt

[1] Analytic. Chemistry **21**, 808 (1949).

30 min lang bei Raumtemperatur stehen. Hierauf titriert man mit 0,1 n Salzsäure bis zu p_H 6,0 zurück, unter Benutzung einer Glaselektrode oder von Methylrot.

$$\%\text{ Tetraäthylpyrophosphat} = \frac{\text{verbrauchte ml 0,1 n Lauge} \times 0{,}0145 \times 1{,}016 \times 2{,}5 \times 100}{\text{Einwaage}} = \frac{\text{verbrauchte ml 0,1 n Lauge} \times 3{,}68}{\text{Einwaage}}$$

Bei der Bestimmung von reinem Tetraäthylpyrophosphat wurde ein ständiger Verlust von etwa 1,6% ermittelt, der infolge Adsorption durch das Harz oder durch Hydrolyse auftritt. Der dadurch bedingte Fehler ist konstant. Der obige Faktor 1,016 berücksichtigt ihn.

Eine Einzelbestimmung erfordert 60—65 min. 10 Proben können binnen $3^1/_4$ Std untersucht werden.

H. Freytag.

Zum Nachweis kleiner Mengen Isobutylen in Spaltungsprodukten gewisser Terpenderivate empfehlen E. D. Parker und L. A. Goldblatt[1] die Überführung in tertiäres 4-Butylphenol durch Einwirkung auf Phenol in Gegenwart eines Katalysators. Außer für Butylen eignet sich diese Methode auch für *2-Methyl-1-Butan* und *2-Methyl-2-Butan*, wobei sich tertiäres *4-Pentyl-phenol* bildet. Das bei der katalytischen Reaktion von Isobutylen mit Phenol sich bildende *4-Butylphenol* zeigt einen Schmelzpunkt von 99°. Das verwandte Isobutylen wurde durch Erhitzen von tertiärem Butylalkohol mit wasserhaltiger (kryst.) Oxalsäure gewonnen. Zur Durchführung der Reaktion werden etwa 10% Phenol im Überschuß (2,17 g) mit 0,1 ml konz. Schwefelsäure zusammengegeben. Man erhitzt im Ölbad auf 90°. Mit dem Reaktionsgefäß ist eine pneumatische Wanne zur Bestimmung des unabsorbierten Gases verbunden. Das Isobutylen wird aus einer Gasentwicklungsapparatur entnommen und die Reaktion geht bei 125° vor sich. Es bilden sich farblose Nadeln, die im Vakuumexsiccator zu konstantem Gewicht getrocknet werden. Man erhält 2,45 g entsprechend 76% Ausbeute eines bei 89,6—97,2° schmelzenden Körpers, der nach Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 98—100° besitzt. Zur Bestimmung von *2-Methyl-1-Butan* werden 1,56 g mit 0,2 g einer 75%igen Schwefelsäure und 2,0 g Phenol reagieren gelassen. Man erhitzt für eine Stunde auf 125° und erhält nach Verdünnen mit 20 ml Wasser 2,60 g tertiäres *4-Pentyl-phenol* mit dem Schmelzpunkt 82—90° (nach Umkristallisation aus Petroläther 94—96°). In gleicher Weise wird *2-Methyl-2-Butan* bestimmt. Das umkristallisierte Endprodukt zeigt einen Schmelzpunkt von 94—96°.

E. Baertich.

Einen neuen Nachweis von Alkoholen mit dem Vanadin-Oxin-Komplex beschreiben F. Buscarons, J. L. Marín und J. Claver[2]. Die beiden ersten Verfasser hatten früher über eine neue colorimetrische Bestimmung von Vanadin ohne vorangehende Trennung berichtet[3], bei der

[1] Analytic. Chemistry **21**, 807 (1949).
[2] Analytica Chimica Acta **3**, 310 (1949).
[3] Anales Real Soc. Esp. Fis. y Quím. B **1948**, 437.

8-Oxychinolin als Reagens benutzt wird und die 0,4 γ bei einer Grenzverdünnung von $1:10^7$ zu erfassen gestattet.

Die Komplexverbindung mit Vanadin bildet einen Niederschlag, der mit Äthylalkohol oder den Monoäthern von Glycol als Lösungsmittel die zur Colorimetrie verwendete rote Färbung entwickelt. Nunmehr wurde festgestellt, daß eine solche Färbung nur durch Alkohole erzielt wird, daß die Reaktion also zum eindeutigen Nachweis alkoholischer Hydroxylgruppen dienen kann. Ätheralkohole und Ketonalkohole geben die Färbung, dagegen nicht Alkohole mit Säurefunktion, Ester usw. Äther, Ketone, Phenole, Kohlenwasserstoffe, halogenierte Derivate geben die Reaktion nicht. Chloroform liefert mit dem Reagens eine schmutzige, grauviolettstichige, nach einigen Minuten in Rot übergehende Färbung. Dieses von R. Montequi und M. Gallego[1] beobachtete und zur Vanadinbestimmung empfohlene Verhalten ist aber nach den Untersuchungen der Verfasser auf einen Alkoholgehalt des Chloroforms zurückzuführen. Mit Wasser mehrmals ausgeschütteltes Chloroform gibt mit dem Vanadin-Oxin-Komplex keine Rotfärbung mehr.

Zur Ausführung des Alkohol-Nachweises wird vorgeschlagen, 2—5 ml des zu untersuchenden Lösungsmittels in einem kleinen Reagensglas mit 0,5—1,0 ml einer wäßrigen Ammoniumvanadatlösung zu versetzen, die im Liter 20—30 mg Vanadin enthält. Man fügt eine 2,5%ige 8-Oxychinolin-Lösung in 6%iger Essigsäure zu, bis das Vanadat völlig ausgefallen ist. Das Volumen der wäßrigen Lösungen darf das des zu prüfenden Lösungsmittels nicht überschreiten. Man schüttelt, worauf nach 1—15 min bei Gegenwart des Alkohols die Rotfärbung auftritt. Schwer wasserlösliche Substanzen löst man in Aceton, das für sich weder eine Reaktion gibt, noch diese beeinflußt. Gewisse Verbindungen liefern eine gelbe Färbung, wie Milch-, Citronen- und Weinsäure, andere dagegen wieder bläuliche Färbungen, wie β-Naphthol, Thymol, Resorcin, Hydrochinon, Guajacol, Pyrogallol, Phenol. α-Naphthol gibt eine schwärzliche Färbung.

H. Freytag.

Für die Analyse eines Gemisches von Essigsäure und Essigsäureanhydrid, wie es aus Aceton technisch gewonnen wird, geben M. M. Rajnes und Ju. A. Larionov[2] ein potentiometrisches Verfahren an. Das Verfahren beruht darauf, daß Anilin mit Essigsäureanhydrid unter Bildung von Acetanilid und Essigsäure reagiert. Diese wird mit 0,5 n NaOH-Lösung titriert. Als Indikatorelektrode diente Platinblech, als Vergleichselektrode die gesättigte Kalomelelektrode. Die durchgeführten Versuche zeigen, daß der Potentialsprung bei der Titration von Essigsäure durch verschiedene Beimengungen ungünstig beeinflußt wird. Reine Essigsäurelösung gibt einen Potentialsprung von 200 mV, in Gegenwart von Essigsäureanhydrid verringert sich dieser infolge Hydrolyse auf 150 mV. Titriert man Essigsäure im Gemisch mit Aceton, so verringert sich der Potentialsprung noch mehr, da die Essigsäure in Acetonlösung weniger dissoziiert ist als in Wasser. Bei der Titration eines Gemisches von Essigsäure und Anilin tritt eine Verkleinerung des

[1] Anales Real Soc. Esp. Fís. y Quím. **32**, 134 (1934); vgl. diese Z. **102**, 360 (1935).
[2] Zavodsk. Labor. (Betriebslab.) **15**, 538 (1949) [Russisch].

Potentialsprunges infolge Bildung von Acetanilid ein. Zur vollständigen Bindung von Essigsäureanhydrid ist ein Anilinüberschuß erforderlich.

Zur Bestimmung der Summe von Essigsäure und Essigsäureanhydrid werden 0,5 ml Probe mit 50 ml Wasser verdünnt und bei einem Millivoltmeterstand von 120 mV mit 0,5 n NaOH-Lösung potentiometrisch titriert (Verbrauch N ml NaOH-Lösung). Zur Bestimmung von Essigsäure und der halben Essigsäureanhydridmenge werden 0,5 ml Probe mit 30 ml frisch hergestelltem gesättigtem Anilinwasser vermischt, mit 20 ml Wasser verdünnt und mit 0,5 n NaOH-Lösung wie vorher titriert Verbrauch A ml NaOH-Lösung). Die Berechnung erfolgt nach den Formeln:

$$\text{Essigsäureanhydridgehalt} = \frac{10{,}2}{d}\,(N - A)\,\%$$

$$\text{Essigsäuregehalt} = \frac{6{,}0}{d}\,(2A - N)\,\%$$

wobei d die Dichte der untersuchten Probe ist. Die Prozentgehalte können auch einem von den Verfassern konstruierten Nomogramm entnommen werden.

A. Trofimow.

Eine vereinfachte Apparatur zur Bestimmung primärer Aminogruppen nach Van Slyke hat H. Winderoth[1] angegeben. Bei dieser werden an Stelle der bisher notwendigen Capillar-Doppelweghähne[2] gerade Glas- bzw. Capillarhähne und ein Capillar-T-Stück verwendet. Hierdurch wird es auch möglich, bereits während der Bestimmung einen Teil des entwickelten Stickoxyds in der Hempel-Pipette zu absorbieren. In der Abhandlung ist die neue Apparatur abgebildet und genau beschrieben.

A. Eichler.

Ein Verfahren zur Bestimmung der α-Amino-β-oxyvaleriansäure (β-Oxyvalin) wird von C. M. Stevens und Ph. E. Halpern[3] beschrieben. Nach den bisher veröffentlichten Arbeiten lehnt sich die Bestimmung von β-Oxyvalin, das wahrscheinlich unter die natürlich vorkommenden Aminosäuren zu rechnen ist, an die Bestimmungsmethode von Threonin und Serin an; bei Behandeln der freien Aminosäuren mit Perjodat bildet sich bei Serin Formaldehyd, bei Threonin Acetaldehyd, während sich bei β-Oxyvalin die entsprechende Menge Aceton bilden müßte. Der gebildete Formaldehyd wird als Dimedonverbindung oder auf colorimetrischem Wege, Acetaldehyd auf jodometrischem Wege bestimmt, während bei β-Oxyvalin das entstandene Aceton aus dem Reaktionsgemisch entfernt und als 2-4-Dinitrophenylhydrazon identifiziert wurde. Es besteht die Möglichkeit, daß die Erfassung des Acetons auf diesem Wege nicht vollständig ist und so arbeiten die Verfasser ein Verfahren zur exakten Bestimmung des Acetons im β-Oxyvalin aus. Die verwendete Apparatur lehnt sich an die von L. A. Shinn und

[1] Chem. Ing. Technik **21**, 229 (1949).

[2] Vgl. H. Meyer: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen 6. Aufl., S. 644 (Wien 1938).

[3] J. of biol. Chem. **179**, 389 (1949).

B. H. Nicolet[1] gegebene an. Das Reaktionsgefäß enthält die zu analysierende Substanz, 5 ml einer m Natriumbicarbonat-Lösung und 10 ml 0,1 m Natriumarsenit-Lösung, die 20 g pro Liter Natriumbicarbonat enthält. Das zweite und dritte Gefäß enthält zur Absorption des aus Threonin entstandenen Acetaldehyds je 1 ml einer 2%igen Na-Bisulfitlösung, die mit etwa 25 ml Wasser verdünnt ist. In dem vierten und fünften Gefäß erfolgt die Absorption des Acetons. Die Gefäße enthalten 10 ml einer 2%igen Bisulfitlösung, verdünnt mit 25 ml Wasser. Die beiden letzten Absorptionsgefäße werden durch Eis gekühlt. Die Reaktion wird mit 2 ml einer 0,5 m Perjodsäurelösung (H_5JO_6) vorgenommen, die flüchtigen Produkte werden mit Kohlensäure aus dem Reaktionsgemisch entfernt und zu den Absorptionslösungen geführt. Zur quantitativen Bestimmung wird nach Beendigung der Reaktion der Überschuß an Bisulfit mit 0,05 n Jodlösung (8 g pro Liter KJ) und Stärke als Indikator titriert; hierauf zersetzt man die Aldehyd- bzw. Acetonbisulfitverbindungen mit Dinatriumhydrogenphosphat und titriert das freigesetzte Bisulfit mit 0,02 n Jodlösung. 1 ml der 0,02 n Jodlösung entspricht 1,19 mg Threonin, bzw. 1,33 mg β-Oxyvalin. E. Baertich.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

L. Acker.

Die Zusammenhänge zwischen organoleptischem und analytischem Befund bei Nahrungsmitteln stellt K. G. Wagner[2] an zahlreichen Beispielen dar. Für die Beurteilung der Qualität von Nahrungsmitteln müssen im allgemeinen beide herangezogen werden. Bemühungen, den Sinnenbefund durch analytische Kennzahlen zu stützen, haben in einigen Fällen Erfolg gehabt: Der Frischezustand von Fischen ist auch aus der Menge des flüchtigen basischen Stickstoffs (oder auch von Indol) zu beurteilen. Bei bestimmten Käsesorten (Roquefort) geht die Menge der flüchtigen Fettsäuren mit der Qualität parallel. Bei den Fetten gestattet der analytische Befund mitunter die Erkennung von Veränderungen der Qualität, bevor sie sinnlich wahrnehmbar werden. Bei vielen Lebensmitteln (Mehl, Wein, Brot, Kartoffeln usw.) liegen aber die Verhältnisse wesentlich ungünstiger, so daß dort der organoleptische Befund zur Hauptsache das Ergebnis der Qualitätsprüfung bestimmt, wenn auch dort gewisse Möglichkeiten bestehen, bestimmte Geschmackseindrücke in Beziehung zu setzen zu analytisch faßbaren Stoffklassen (z. B. Stickstoffsubstanz bei Kartoffeln) oder Aromastoffen (z. B. Diacetyl bei Butter). L. Acker.

[1] J. of biol. Chem. **138**, 91 (1941).

[2] Z. Lebensmittelunters. u. Forsch. **89**, 241 (1949).

Als chemitoxikologische Prüfung von Lebensmitteln bezeichnet N. J. GOLDSTONE[1] die Zusammenstellung der Nachweise von 26 der wichtigsten Giftstoffe (flüchtige Gifte wie Blausäure, gelber Phosphor, Methanol usw., Metalle, Alkaloide, Bromate, Oxalate, Fluoride). Zur orientierenden Prüfung sind einfache Reaktionen angegeben, bei derem positivem Ausfall dann zur Bestätigung ein spezifischerer Nachweis geführt wird. Die angegebenen Methoden sind nur für einfache Fälle gedacht; Störungsmöglichkeiten werden nicht behandelt. Für den sicheren Nachweis von Alkaloiden sind die Angaben etwas zu knapp. Zum Nachweis von Formaldehyd und auch von Methanol wird Chromotropsäure (1,8 Dioxynaphthalin-3.6-disulfosäure) verwendet. Wenige Tropfen der zu untersuchenden Lösung werden mit 5 ml einer Lösung dieser Verbindung (5 mg Chromotropsäure in 10 ml einer Mischung von 9 ml konz. H_2SO_4 und 4 ml Wasser) 10 min im Wasserbad von 60° erhitzt. Bei Anwesenheit von Formaldehyd tritt Violettfärbung auf.

L. ACKER

Über die Erfahrungen mit seiner Schrotgärmethode, einem Schnellverfahren zur Bestimmung der Kleberqualität bei Weizen berichtet P. PELSHENKE[2]. Die Methode hat sich in den 18 Jahren seit ihrer Bekanntgabe rasch in vielen Ländern eingeführt.

Man vermahlt den zu untersuchenden Weizen (5 g) zu Schrot, formt daraus Teigkügelchen und mißt die Zeit, die verstreicht, bis die in Wasser gelegten Teigkügelchen aufplatzen (Zeit vom Beginn der Gärung bis zum Aufplatzen in Minuten = Testzahl). Größter Wert ist auf die Reinheit der Proben zu legen, da Besatz die Testzahl sehr deutlich beeinflußt. Der Wassergehalt der Proben soll etwa 14% betragen. Die zweckmäßigste Art der Vermahlung wird eingehend besprochen. Zur Erzielung vergleichbarer Ergebnisse ist die strenge Einhaltung der Vorschriften notwendig. Auch die Größe des Teiges ist von Einfluß auf die Testzahl. Der Hefezusatz beträgt 5% des Schrotes, die Knetdauer 1 min, die Temperatur 32°. Die Teigkugeln werden in Standgläser von 60 mm Durchmesser und 70 mm Höhe, die mit 175 ml Wasser gefüllt sind, gelegt. L. ACKER.

Eine einfache colometrische Zuckerbestimmung in Urin oder Milch beschreibt SALAH EL-DEWI[3]. Sie beruht auf der Colorimetrie der überstehenden blauen Lösung nach Zerstörung der Zucker durch BENEDICTS Reagens.

Bei *Urin* werden 5 ml dieser Lösung mit 0,25 ml Urin (unter Umständen weniger) 5 min im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Zentrifugieren werden 2 ml der blauen Lösung gegen eine Standardlösung im Colorimeter gemessen; der zugehörige Zuckerwert wird aus einer Eichkurve ermittelt. Bei *Milch* werden die Eiweißstoffe gefällt, indem man 1 ml 10%iger Natriumwolframat-Lösung, 1 ml 2/3 n Schwefelsäure und 2 ml Wasser zu 1 ml Milch fügt. Nach dem Filtrieren versetzt man 0,5 ml des klaren Filtrats mit 5 ml Reagens und verfährt in gleicher Weise wie oben.

L. ACKER.

[1] Analytic. Chemistry **21**, 781 (1949).
[2] Getreide, Mehl und Brot **2**, 119 (1948).
[3] Brit. medical J. **4611**, 899 (1949).

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

Ursula Feldmann. W. Schmieden.

Eine Methode zur Bestimmung von Wasser in der Kühlflüssigkeit Freon 12 (Dichlorodifluoromethan) beschreibt W. A. Pennington[1]. Die entwickelte Technik bietet bei Proben von 300 g eine Genauigkeit von 1 pro 1000000 bei einem Feuchtigkeitsgehalt von 35 pro 1000000.

Als Behälter für die Probe wird ein Cylindergefäß aus Kupfer benutzt, das mit zwei Ventilen versehen ist, eines zur Einbringung der Flüssigkeit und das Andere zum Auslaß des Gases während der Bestimmung. Das Absorptionssystem besteht aus 3 hintereinander geschalteten Nesbittkolben, die mit einer Mischung von gleichen Raumteilen Phosphorpentoxyd und Asbest beschickt sind. Die Kolben sind durch Glasrohre und möglichst kurze Gummischläuche untereinander verbunden, die Berührungsfläche zwischen Gummi und Kühlmittel soll auf ein Minimum herabgesetzt werden. Das Gas geht am Boden in die Kolben hinein und verläßt sie oben. Alle Feuchtigkeit wird im ersten Kolben absorbiert. Beim Wägen wird der an dritter Stelle geschalteter Kolben 3 als Tariergefäß benutzt, um die Wägefehler zu vermeiden, die durch die Unterschiede im Luftauftrieb zwischen den voluminösen Kolben und den Messinggewichten entstehen würden. Die Messinggewichte dienen nur zum Ausgleich der kleinen Gewichtsunterschiede der Kolben. Zur Durchführung der Analyse wird die Kupferrohrverbindung zwischen Probecylinder und Absorptionssystem 10 min lang auf 110° C erhitzt und dann mit dem Gasauslaß des Probencylinders verbunden. Man öffnet das Gasauslaßventil langsam, bis die gewünschte Gasgeschwindigkeit erreicht ist. Wenn das Kühlmittel vollständig durch die Absorptionsgefäße gegangen ist, wird die Verbindung zwischen Cylinder und Absorptionssystem gelöst und anschließend wird 20 min lang trockene Luft durch das System geleitet. Die geöffneten Kolben werden nach einstündigem Stehen im Wägeraum gewogen. Die Endwägung für die eine Analyse ist gleich die Anfangswägung für die nächste. Die Genauigkeit des analytischen Arbeitsganges kann mit Standardproben kontrolliert werden. An Hand von Abbildungen des Apparates wird das Verfahren vom Autor eingehend beschrieben. Ursula Feldmann.

Zur Wasserbestimmung und Entwässerung organischer Lösemittel und anderer Produkte schlägt J. Klosa[2] zwei Verfahren vor, die als Ersatz der Xylolmethode gedacht sind, wenn diese infolge technischer Schwierigkeiten nicht auszuführen ist.

Das erste Verfahren, das Destillationsverfahren, eignet sich nur für neutrale Lösungsmittelgemische; diese werden ohne Zusätze destilliert, wobei die Dämpfe 2

[1] Analytic. Chemistry **21**, 766 (1949).

[2] Pharmazeut. Zentralhalle **88**, 73 (1949).

mit Silicagel beschickte, genau gewogene U-Röhren durchstreichen. Bei hochsiedenden Stoffen werden die U-Röhren zur Verhinderung einer Kondensation mit Wasserdampf beheizt. Fehlergrenze: $\pm$ 2%. In geeigneten Fällen kann das Silicagel durch $CaCl_2$ ersetzt werden.

Bei dem zweiten Verfahren versetzt man das zu untersuchende Gemisch mit einer genau gewogenen Menge $CuSO_4$ (wasserfrei), schüttelt einige Male durch und läßt 10 Std unter öfters wiederholtem Durchschütteln stehen. Ist das Kupfersulfat stark blau geworden, so wiederholt man die Operation unter weiterer Zugabe von gewogenem $CuSO_4$, bis dieses nur noch schwach blau wird. Das sich bildende Hydrat zeigt sich beständig gegen das Auswaschen mit wasserfreien Lösungsmitteln wie flüssiges Butan, Äther, Aceton oder dergleichen. Filtriert wird ohne Saugpumpe auf gewöhnlichem Filter. Nach dem Auswaschen und etwa einstündigem Stehen im Exsiccator wird gewogen. Fehlergrenze: $\pm$ 1%. Das Kupfersulfat ist nach Regeneration wieder verwendbar. Bei dieser Methode spielt die Zusammensetzung des Gemisches keine Rolle, jedoch können zu stark saure Gemische das Kupfersulfat angreifen. Festen Substanzen entzieht man das Wasser mit geeigneten Lösungsmitteln und untersucht diese. Na_2SO_4 ergab ebenso gute Werte, wie $CuSO_4$, doch hat letzteres den Vorteil der Blaufärbung bei Sättigung mit Wasser.

W. Schmieden.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

R. Lang. L. Acker.

Die Bestimmung des Sublimatgehaltes der Pastilli Hydrargyri bichlorati des DAB 6 erfolgt nach H. Vogt[1] in der Weise, daß das Quecksilber(II)-chlorid mit Hilfe von 0,1 n Natriumarsenitlösung nach Zugabe von Kaliumbicarbonat zu metallischem Quecksilber reduziert und das bei der Reduktion nicht verbrauchte Natriumarsenit nach dem Ansäuern mit Salzsäure bromatometrisch zurückgemessen wird. Man erspart dabei die bei der Rücktitration sonst gebräuchliche Jodlösung.

2 Pastillen von je 1 g Gewicht oder 1 Pastille von 2 g Gewicht werden zerrieben, im Exsiccator über Schwefelsäure bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet, genau gewogen und in Wasser gelöst; die Lösung wird auf 100 ml aufgefüllt. 20 ml dieser Lösung werden mit 25 ml Natriumarsenitlösung und 3 g Kaliumbicarbonat versetzt, zum Sieden erhitzt und 5—6 min lang im Sieden erhalten. Nach schnellem Abkühlen wird die Lösung vorsichtig mit 15 ml konz. Salzsäure versetzt und nach Zusatz von 2 Tropfen Methylorangelösung der Überschuß von 0,1 n Arsenitlösung mit 0,1 n Kaliumbromatlösung unter kräftigem Umschwenken zurücktitriert. Gegen Ende der Titration läßt man die Bromatlösung sehr langsam bis zur Zerstörung der Indikatorfarbe zutropfen. Bei dieser Bestimmung müssen für je 0,4 g Pastillenmasse mindestens 14,4 und höchstens 15 ml 0,1 n Natriumarsenitlösung verbraucht werden, so daß zum Zurücktitrieren nicht mehr als 10,6 und nicht weniger als 10,0 ml 0,1 n Kaliumbromatlösung erforderlich sind, was einem Gehalt von 48,9—50,9% $HgCl_2$ entspricht.

R. Lang.

[1] Pharmazeut. Zentralhalle 88, 110 (1949).

Zur Bestimmung des Morphins in Mohnkapseln verfahren W. Poethke und E. Arnold[1] wie folgt:

30 g der bei 75° getrockneten und gemahlenen Mohnkapseln werden mit 30 ml 7,5%iger Na_2CO_3-Lösung quellen gelassen. Danach wird die Droge im Extraktionsapparat 8—10 Std mit Methylenchlorid extrahiert. Das Extraktionsmittel wird mit Hilfe von 5 mg Methanol völlig vertrieben. Der etwa 5 g betragende Rückstand wird mit 5 ml n Natronlauge und 15 ml Wasser versetzt, mit 5 ml 5%iger $CaCl_2$-Lösung behandelt und mit Methanol auf 40 g gebracht. Zu 32 g der filtrierten Lösung gibt man 8 g Wasser, 23 g Methanol und 7 g alkalische Oxalatlösung (in 100 g 18,4 g Kaliumoxalat + 10 ml n Natronlauge). Nach 15 min Stehen im Wasserbad bei 50° wird filtriert. 63 g des Filtrats läßt man mit einer Lösung von 0,3 g 4-Chlor-1,3-dinitrobenzol in 10 g Methanol reagieren und fügt noch 10 ml Wasser hinzu. Am nächsten Tag wird der kristalline Niederschlag von Morphindinitrophenyläther gesammelt und nacheinander mit 2 ml Methanol, 5 ml Wasser, 8 ml Methanol und zweimal mit 4 ml Äther gewaschen. Der Rückstand wird 20—30 min bei 100—103° getrocknet. Multiplikation des ermittelten Gewichts mit 2,926 ergibt den Morphingehalt in %. — Weiter wird noch ein für orientierende Bestimmungen geeignetes colorimetrisches Verfahren beschrieben, bei dem ähnlich wie im obigen Verfahren vorgegangen wird. Nach der Reinigung mit $CaCl_2$-Lösung wird jedoch mit $HgCl_2$-Lösung behandelt und ein bestimmter Teil des Filtrats mit Eisessig, Natriumnitrit und später mit Ammoniak versetzt. Die so erhaltenen farbigen Lösungen werden mit in gleicher Weise behandelten Morphinlösungen bekannten Gehalts verglichen.

L. Acker.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Hinsberg. H. Freytag. K. Gaede. E. Baertich.

Zur schnellen Messung der Gesamtbasen im Serum und zur Bestimmung des Serum-Natriums empfiehlt F. W. Sundermann[2] die Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Für die Ausführung der Leitfähigkeitsmessung bei einer konstanten Temperatur von 25° wird eine neue Zelle beschrieben, deren Konstruktion und Behandlung aus dem Original entnommen werden muß. Auch auf die Behandlung der Platinelektroden wird kurz eingegangen. Das Serum wird in die trockene Pipette eingefüllt und die Leitfähigkeit bei 110 Volt und Wechselstrom von 60 Perioden gemessen. Die Meßanordnung ist eine modifizierte Wheatstonesche Brücke mit einer Kathodenröhre und einem magischen Auge als Nullinstrument. Die Gesamtbasen werden berechnet nach der Formel

$$\text{T. B.} = 10{,}19 \cdot (\text{K} \times 10^3) - \frac{60{,}45}{\text{Pr}} + 35{,}16$$

T. B. bedeutet Gesamtbasen in mÄq. pro Liter. K ist die Leitfähigkeit bei 25° und Pr ist der Proteingehalt in g je 100 ml. Diese Gleichung berücksichtigt die Verminderung der Leitfähigkeit durch Eiweiß.

[1] Pharmazeut. Zentralhalle **88**, 1 (1949).
[2] Amer. J. clin. Pathol. **19**, 659 (1949).

Wenn ein mittlerer Eiweißgehalt von 6,38% angenommen wird, so vereinfacht sich die Formel auf

$$\text{T. B.} = 10{,}19\ (\text{K} \times 10^3) + 24{,}47$$

Die Leitfähigkeit der Zelle muß von Zeit zu Zeit geprüft werden, wozu eine Natriumchloridlösung mit 140 mÄq. pro Liter verwendet wird. Die Summe der Kationen im Serum beträgt im Mittel 146 + 3 mÄq. pro Liter. Hiervon sind 10,7 mÄq. oder ungefähr 7% auf Kalium. Calcium und Magnesium zu rechnen. Wenn man also von der Gesamtmenge der durch Leitfähigkeit bestimmten Basen 11 mÄq. abzieht, so erhält man den Wert für Natrium, welches sich auf diese Weise rasch bestimmen läßt.

K. Hinsberg.

Der Gebrauch der Flammenphotometrie für die quantitative Bestimmung von Natrium und Kalium in Plasma und Urin wird von R. E. Mosher, A. J. Boyle, E. J. Bird, S. D. Jacobson. Th. M. Batchelor, Lloyd T. Iseri und Gordon B. Myers[1] empfohlen. Das Verfahren gründet sich auf die 1945 veröffentlichte Methode von R. B. Barnes, D. Richardson, J .W. Berry und R. L. Hood[2].

Vorbereitung der Proben: 1 ml *Heparinplasma* wird in einem 50 ml-Meßkolben, der 1 ml 95%igen Äthylalkohol enthält, pipettiert und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Von *Harn* nimmt man 1 ml in einen 50 ml-Kolben, der 10 ml 0,8%ige Gelatinelösung enthält. Zum Vergleich bereitet man sich für Plasmauntersuchungen eine Stammlösung, welche 143,5 Milliäquivalente Natrium, 5,1 mÄq. Kalium 5,1 mÄq. Calcium und 1,6 mÄq. Magnesium als Chloride, ferner 4,7 mÄq. Ammoniumphosphat, 1 g Glucose und 0,3 g Harnstoff in 1000 ml enthält. Hiervon werden Verdünnungen von 0,5, 1,0 und 1,5 ml mit 10 ml einer 0,8%igen Gelatinelösung und 1 ml einer 0,2%igen Lösung von Cholesterin in Äthylalkohol auf 50 ml hergestellt. Das Cholesterin flockt nach einiger Zeit aus und die Lösung muß dann neu hergestellt werden. Die Zusätze sind aber notwendig, da sowohl die Viscosität wie auch die Stoffe selber die quantitative Auswertung beeinflussen. Zum Vergleich mit Harn wird eine Stammlösung hergestellt, welche 2,95 g Natrium, 1,66 g Kalium-, 0,121 g Magnesium- und 0,143 g Calciumchlorid enthält, außerdem 0,3 g Ammoniumphosphat und 20 g Harnstoff. Auch von dieser Lösung werden 0,5—1,0 ml wie oben beschrieben verdünnt. Auf die Beschreibung des Instrumentes kann nicht näher eingegangen werden. Die Probelösung bzw. die Vergleichslösungen werden durch einen konstanten Überdruck an Sauerstoff mittels einer Capillare in einen Brenner gepreßt und die auftretenden Flammenfärbungen unmittelbar mit einer Photozelle gemessen. Natrium in der Größenordnung von 200 mÄq. wird mit einem Fehler von ± 3,5% wiedergefunden, 4—7 mÄq. Kalium mit einem Fehler von ± 2%. Die Gelatine beeinflußt die Flammenintensität erheblich und auch die Ausbeute an Kalium wird durch die Gegenwart von viel Natrium beeinflußt. 2% Glucose verursachen eine deutliche Verminderung der Strahlungsenergie sowohl für Natrium wie für Kalium. Das gleiche gilt für Phosphate. Harnstoff hat nur eine untergeordnete Bedeutung.

K. Hinsberg.

[1] Amer. J. Clin. Path. **19**, 461 (1949).
[2] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 605 (1945).

Ein neues photoelektrisches Meßgerät zur Blutuntersuchung wird von H. HENCK[1] beschrieben. Es enthält als Vergleich einen massiven Glasstab; Lichtquelle, Photozelle usw. sind in einem lichtdichten Gehäuse untergebracht. Zur Hämoglobinbestimmung wird die Hämatinprobe mit 0,1 n Salzsäure empfohlen, ohne daß Beleganalysen angegeben werden.

K. HINSBERG.

Eine neue colorimetrische Methode für die Bestimmung der Serumsproteine, die H. A. STIFF[2] angibt, gründet sich auf die Fähigkeit des Eiweißes, in Trinatriumphosphatlösung einen löslichen Kupferkomplex aus einem Kupferphosphat zu bilden. Im Gleichgewichtszustand ist die Kupfermenge in Lösung der Eiweißmenge proportional. Anstatt die Biuretfarbe direkt zu messen, wird das Kupfer mit Dithiocarbamat bestimmt.

Reagenzien: 5%ige Lösung von $Na_3PO_4\,12\,H_2O$, 23%ige Natriumsulfat-Lösung, fein gepulvertes analytisch reines $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3\,H_2O$; 0,5%ige Lösung von Diäthyl-Dithiocarbamat in Wasser, im Eisschrank aufzuheben; eine Kupferstammlösung von 0,3026 g $Cu\,SO_4 \cdot 5\,H_2O$ im Liter, wovon eine 10fache Verdünnung zum Gebrauch hergestellt wird, die im ml 7,7 γ Kupfer enthält und 1 g Eiweiß in 100 ml äquivalent ist.

Ausführung: Man bereitet 3 konische Zentrifugengläser mit 15 ml Inhalt vor, in welche je 8 ml Natriumphosphat-Lösung kommen. Sie werden bezeichnet mit Gesamteiweiß, Albumin und Leerwert. In ein viertes Zentrifugenglas gibt man 9,5 ml Natriumsulfatlösung und 0,5 ml Serum, mischt durch Umschütteln, nimmt davon 2 ml in das Zentrifugenglas für Gesamteiweiß, gibt zu dem Rest 3 ml Äther, schüttelt heftig und zentrifugiert. Das Globulin scheidet sich in Form eines scheibenförmigen Kuchens ab. Man entnimmt 2 ml der wäßrigen Albuminlösung und gibt sie in das Zentrifugenglas zur Albuminbestimmung. Zum Leerwert gibt man 2 ml Natriumsulfat. Zu jedem der 3 Gläser fügt man ungefähr 200 mg gepulvertes Kupferphosphat und läßt 90 min unter gelegentlichem Schütteln stehen, dann wird zentrifugiert und je 0,5 ml der überstehenden Flüssigkeit in einen Colorimetertrog gebracht, welcher 20 ml Wasser enthält und mit 2 ml Diäthyl-Dithiocarbamat-Lösung versetzt wird. Man colorimetriert bei 440 mμ. Der Gesamteiweißgehalt kann direkt aus einer Eichkurve abgelesen werden. Für das Albumin muß die Verdünnung in Betracht gezogen werden, das Globulin wird berechnet. Die entstehende Farbe ist 24 Std konstant und wird durch Temperaturen von 15—45° nicht beeinträchtigt. Die Löslichkeit des Kupferphosphats in Natriumphosphat nimmt von 0—40° um mehr als das Doppelte zu. Trübungen treten selten auf, da das Eiweiß ein sehr gutes Verteilungsmittel ist.

Zwischen dem Kupfergehalt und dem Eiweiß besteht eine lineare Beziehung und zwar entsprechen 0,6 mg Kupfer 4,0% Eiweiß. Mit den KJELDAHL-Werten besteht Übereinstimmung. Auch bei einer bestehenden Lipänie werden die Werte so gut wie nicht beeinflußt. Es ist aber zu bedenken, daß die Methode nicht spezifisch für Eiweiß ist; alle Substanzen, die eine Biuretbindung haben, reagieren gleicherweise, ebenso

[1] Med. Klinik **1949**, 640.
[2] J. of biol. Chem. **177**, 179 (1949).

wie hydroxylhaltige Verbindungen. Unter diesen sind besonders Tartrate, Citrate, verschiedene Polyalkohole und Kohlehydrate erwähnungswert. Solange keine Anticoagulantia verwendet werden, kommen diese in biologischem Substrat nicht in Betracht. K. HINSBERG.

Über eine genaue Methode zur Bestimmung von Phosphatiden, Gesamtfett, Cholesterin und Neutralfett in Blut, Geweben und organischen Flüssigkeiten berichtet P. LORENZINI[1]. Die Methode beruht auf sukzessiver Eliminierung der einzelnen Fettfraktionen mittels alkoholisch-ätherischer Extraktion und Oxydation mit Bichromat in schwefelsaurer Lösung. Phosphatide werden mit Aceton und Calciumchlorid gesättigtem Aceton, freies Cholesterin mit Digitonin in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Aceton und destilliertem Wasser ausgefällt und das Gesamtcholesterin durch Verseifung abgetrennt. Der Verbrauch an Bichromat wird jodometrisch ermittelt.

Bichromatlösung: Eine Lösung von 5 g $AgNO_3$ in 25 ml Wasser wird mit einer Lösung von 5 g $K_2Cr_2O_7$ in 50 ml Wasser gefällt. Der Niederschlag wird zentrifugiert, gewaschen und in 500 ml konz. Schwefelsäure gelöst. 40 ml dieser Lösung werden mit 10 ml n $K_2Cr_2O_7$-Lösung (4,933 g in 100 ml) gemischt.

Ausführung: 1 ml venöses Citratblut (Plasma, organische Flüssigkeit bzw. 1,0 g Gewebe) wird mit 60 ml Äthylalkohol (95%ig) und 30 ml Äther versetzt. Die Citratblutpipette wäscht man mit 1 ml physiologischer NaCl-Lösung in den Kolben aus. Man schüttelt häufig und filtriert nach 1 Std in einen 100 ml-Kolben mit Stopfen. Den Extraktionskolben wäscht man mit 10 ml Alkohol-Äther-Gemisch, erwärmt bis zum Kochen, filtriert durch ein neues Filter und füllt zur Marke auf. Zur direkten *Gesamtfettbestimmung* entnimmt man der alkoholisch-ätherischen Stammlösung 30 ml und gibt sie in einen 100 ml-Kolben mit Glasschliffstopfen. Dieser besitzt 2 Rohre; das eine dient der Verbindung mit einer Wasserstrahlpumpe, das andere, als Capillare ausgebildet, reicht in die Flüssigkeit hinein. Der Kolben wird auf dem Wasserbade erhitzt, der Inhalt zur Trockne eingedampft. Man fügt 8 ml mit dest. Wasser gesättigten Äther zu, wäscht noch 2—3mal mit Äther, dem 0,3 ml Wasser zugesetzt sind, aus und dekantiert in ein 15 ml-Kölbchen. Es wird mit Äther zur Marke aufgefüllt. 5 ml dieser Lösung werden, gegebenenfalls im N_2-Strom, sorgsam von Äther befreit. Dem Rückstand fügt man 1,5 ml Bichromatlösung (siehe oben) zu, erhitzt 1 Std auf dem Wasserbade, schüttelt häufig und versetzt mit 20—30 ml Wasser, 1,0 ml 40%iger KJ-Lösung sowie einigen Tropfen Stärkelösung und titriert aus einer in 0,01 ml geteilten Bürette mit 0,04 n $Na_2S_2O_3$-Lösung (Verbrauch a ml). Unter gleichen Bedingungen (Abdampfrückstand des benutzten Äther- und Oxydationsgemisches) ermittelt man den Blindverbrauch b ml. Die Differenz b—a wird mit verschiedenen Faktoren multipliziert, je nach Art des Gesamtfetts: 125 für solches aus roten Blutkörperchen, 118 für das aus Gesamtblut und 114 aus Plasma. Man erhält mg%. — Zur *Phosphatidbestimmung* werden 10 ml der ätherischen Lösung in einem 50—100-ml-Kolben bis auf 1 ml eingedampft und mit 5 ml Aceton versetzt, worauf erneut auf 1 ml eingedampft wird. Nun setzt man 10 ml einer gesättigten Lösung von $CaCl_2$ in Aceton zu, schüttelt mehrmals und filtriert nach einer halben Stunde. Der Filterrückstand wird 2—3mal mit der acetonischen $CaCl_2$-Lösung gewaschen. Liegen größere Phosphatidmengen vor, so ist das Filtrat getrübt. Man wiederholt daher das Abdampfen des Acetons auf 5 ml, versetzt mit 10 ml der acetonischen $CaCl_2$-Lösung und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockne

[1] Giorn. Clinica medica **30**, 30 (1949).

gebracht und in etwa 5 ml Äther, dem 0,3 ml dest. Wasser beigefügt sind, gelöst. Man dekantiert nach Umschütteln in ein 10 ml-Kölbchen, wäscht und füllt auf. 5 ml davon werden, wie vorhin beschrieben, oxydiert und dann titriert. Verbrauch b ml Thiosulfat-Lösung. Phosphatide in mg%: (b—a) 142. — Das *freie Cholesterin* wird durch Fällung aus 5 ml ätherischer Lösung mit 0,2%iger Digitoninlösung in 95%igem Alkohol in Gegenwart von 5 ml Aceton und 0,2 ml Wasser ermittelt. Man erwärmt nun 10 min lang auf 50—60° C und dampft zur Trockne ein. Man löst in 8 ml Äther, filtriert und wäscht wenigstens zweimal mit Äther. Die Oxydation mit Bichromat in bekannter Weise führt zum Verbrauch von c ml Thiosulfatlösung. Cholesterin: 102 (c—b) mg%. — Zur Ermittlung des *Gesamtcholesterins* verseift man 20 ml des ursprünglichen alkoholisch-ätherischen Auszugs im 100 ml-Kolben mit einem Tropfen gesättigter NaOH-Lösung auf dem Wasserbade unter gleichzeitiger Einengung auf 1 ml. Man säuert mit 1 ml n Phosphorsäure an und überzeugt sich durch Zugabe von Neutralrot, daß die Lösung tatsächlich sauer reagiert. Man schüttelt mit 8 ml Petroläther aus und erwärmt, worauf man den klaren Petroläther abzieht; der Vorgang wird 2—3mal wiederholt. Die Auszüge dampft man ein, löst den Rückstand in Äther und verdünnt mit ihm auf genau 10 ml. Nun verfährt man wie beschrieben. Der Thiosulfatverbrauch beträgt d_1 ml. 5 ml der Restlösung behandelt man wie zur Bestimmung des freien Cholesterins. Thiosulfat-Verbrauch d_2 ml. Gesamtcholesterin: 102 (d_2—d_1) mg%. Das gebundene Cholesterin ergibt sich aus der Differenz Gesamtcholesterin — freies Cholesterin. Multiplikation des Wertes für gebundenes Cholesterin mit 1,62 liefert den Wert für Cholesterinester. Der Neutralfettgehalt in mg% ergibt sich durch Subtraktion des 9,8fachen Cholesterinestergehaltes vom 1000fachen Blindwert c und Teilung des Ganzen durch 1/9.

H. Freytag.

Eine photometrische Methode zur Bestimmung der α-Amylase im Blut und Urin unter Verwendung der Jod-Stärkefärbung wird von B. W. Smith und J. H. Roe[1] angegeben. Die Methode ist zur quantitativen Bestimmung der Amylase (= Diastase im deutschen, klinischen Sprachgebrauch. Ref.) in biologischem Material ausgearbeitet und beruht auf der colorimetrischen Auswertung der Jod-Stärkereaktion. Sie ist theoretisch fundiert durch die Ergebnisse von M. A. Swanson[2], der durch Einwirkung von α-Amylase auf Polysaccharide Hexoseketten verschiedener Länge erhielt und feststellte, daß Ketten von 4—6 Glucoseresten sich nicht, solche mit 8—12 Resten sich rot und Ketten mit 30 Glucoseeinheiten sich mit Jod blau färbten. Die Abnahme der Blaufärbung nach Einwirkung amylasehaltigen Materials auf Stärke gilt als Maß der Fermentkonzentration.

5 ml einer 1,2%igen Stärkelösung (frisch bereitet aus löslicher Stärke nach Lintner und während des Pipettierens auf 90° gehalten), 3 ml Phosphatpuffer, $p_H = 7{,}2$ (7,62 g KH_2PO_4 und 20,45 g $Na_2HPO_4 \cdot 2\,H_2O$ mit Wasser zu 1 Liter auffüllen) und 1 ml 0,5 m NaCl-Lösung werden in 2 Reagensgläser *A* und *B* pipettiert. *A* dient als Fermentansatz, *B* als Kontrolle. Ein drittes Glas *C* wird mit gleicher Menge an Puffer- und NaCl-Lösung, aber statt der Stärkelösung mit 5 ml Wasser, beschickt. *C* dient als Blindansatz. Nachdem die 3 Ansätze im Wasserbad auf 37° gebracht sind, gibt man zu *A* 1 ml Enzymlösung (Serum, Plasma oder

[1] J. of biol. Chem. **179**, 53 (1949).
[2] J. of biol. Chem. **172**, 805, 825 (1948).

Urin) hinzu. Darauf werden die Ansätze genau 30 min im Wasserbad auf 37° gehalten. Jetzt gibt man in jedes Glas 2 ml n HCl zum Abstoppen der Fermentreaktion und zu *B* und *C* auch je 1 ml Enzymlösung. Nach kräftigem Durchschütteln werden je 2 ml dieser Ansätze in Meßkolben von 500 ml pipettiert, die bereits 400 ml Wasser und 5 ml n HCl enthalten. Nach Zugabe von 1 ml Jod-Reagens (30 g KJ + 3 g Jod mit Wasser lösen und zu 1 Liter auffüllen) wird die resultierende Blaufärbung bei 620 mμ gegen den Blindwert *C* photometrisch bestimmt. *B* ergibt die Jodfärbung ohne, *A* die nach Amylasewirkung. Ist $E = \lg \frac{I}{I_0}$ die Extinktion, so gilt $\frac{E_B - E_A}{E_B} \times 60$ = mg hydrolysierte Stärke. Die Amylaseeinheit wurde, um möglichste Übereinstimmung mit anderen, bislang gebräuchlichen Methoden zu erzielen, als die Amylasemenge definiert, die von 60 mg vorgelegter Stärke 10 mg hydrolisiert bis zu Derivaten, die bei 620 mμ mit Jod keine Färbung mehr ergeben. Berechnung für Serum oder Plasma: $\frac{E_B - E_A}{E_B} \times 60 \times 100$ = Amylaseeinheiten/100 ml. Die Konzentrationen an Jod und Stärke sind so gewählt, daß die Methode für klinische Untersuchungen anwendbar ist. Bei höherem Gehalt als 500 Amylase- (= Diastase-) Einheiten/100 ml muß das fermenthaltige Material entsprechend verdünnt werden.

K. Gaede.

Zur Bestimmung der Salicyl- und p-Aminosalicylsäure im Harn verfährt man nach Tina Rabaglia[1] wie folgt:

Bestimmung der Salicylsäure: 0,5 ml klaren Harns werden mit 10 ml 0,5%iger Lösung von $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in 0,01 n Salzsäure versetzt, mit dest. Wasser auf 100 ml verdünnt und im Pulfrich-Photometer mit Filter S 57 gegen eine Vergleichslösung gemessen, die in 100 ml 0,5 ml Salcylsäure und 10 ml Eisenreagens enthält. Die im Harn normalerweise vorhandenen Substanzen wirken auf die Bestimmung nicht störend ein. Die Farbintensitäten werden größenordnungsweise bestimmt durch das Lambert-Beersche Gesetz, d. h. die mittlere Extinktion = K · Konz. der in der Lösung vorhandenen Eisen-Salicylsäureverbindung. Der Wert für K ist im Mittel 54,43. Der mittlere Fehler beträgt bei den Bestimmungen 1,5%.

Bei der Bestimmung der *p-Aminosalicylsäure* ist die Farbtiefe des Eisensalzes eine Funktion der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung. Die geeignete Säurekonzentration liegt zwischen 0,001 n und 0,2 n Salzsäure. Höhere Säurekonzentrationen zerstören den Farbkomplex. Die Bestimmung wird in gleicher Weise wie bei der Salicylsäure ausgeführt; auch hier ist die mittlere Extinktion · K = Konzentration der komplexen Fe-Aminosalicylsäureverbindung. Der Wert für K beträgt im Mittel 0,00522.

E. Baertich.

Zur quantitativen Bestimmung von Dehydroisoandrosteron (DA) in reinen Lösungen und in Harnextrakten und Harnfraktionen kann nach L. Hansen[2] eine Abänderung der von G. W. Kerr und W. M. Hoehn[3] angegebenen modifizierten Pettenkofer-Reaktion zur qualitativen Bestimmung verschiedener Steroide dienen. Wie andere, auf der Pettenkofer-Reaktion beruhende Methoden[4] ist die hier angegebene nicht

[1] Lattante **20**, 99 (1949).

[2] Endocrinology **44**, 492 (1949).

[3] Arch. Biochem. **4**, 155 (1944).

[4] P. L. Munson, Mary Ellen Jones, Ph. J. McCall und T. F. Gallagher: J. of biol. Chem. **176**, 73 (1948).

streng spezifisch für DA. Vorherige Fraktionierung der Harnsteroide ist daher erforderlich. Diese Bestimmung, die wegen ihrer einfachen Ausführung Vorteile gegenüber ähnlichen Methoden bietet, hat sich unter folgenden Bedingungen bewährt:

Alkoholische Lösungen von 10—100 γ DA oder Harnextrakte mit entsprechenden Mengen an DA werden im Reagensglas am Wasserbad zur Trockne gebracht und im Vakuumexsiccator über $CaCl_2$ getrocknet. Zu jedem Ansatz, einschließlich des Blindansatzes, werden 3,5 ml 60%ige Essigsäure (60 ml Eisessig + 40 ml Wasser) gegeben; sie werden im siedenden Wasserbad auf Badtemperatur gebracht und dann mit 1 ml verdünnter Furfurollösung (0,9 ml frisch redest. Furfurol mit Wasser auf 100 ml auffüllen) versetzt und 5 min in kochendem Wasser erhitzt. Dann fügt man 6 ml 19 n Schwefelsäure zu, erhitzt weitere 3 min im Wasserbad und kühlt gleich darauf auf Eis. 30—60 min nach dem letzten Erhitzen wird der Gehalt an DA photometrisch im Absortionsmaximum der entstandenen Farblösung bei 660 mμ bestimmt. K. Gaede.

Über die chemische Morphinbestimmung im Harn berichtet H. Iglauer[1]. Bei Untersuchung von Fällen über das Vorliegen von Morphinismus wird mitunter neben dem klinischen Befund die chemische Untersuchung des Harns auf Morphin herangezogen. Die oftmals sich im Ergebnis unterscheidenden Werte, die für den Patienten von besonderer Bedeutung sein können, sind hauptsächlich in der Unkenntnis der ausschlaggebenden Faktoren und in der mangelhaften Fähigkeit, die analytischen Werte kritisch zu beleuchten, zu suchen. Die Untersuchungen wurden ausgeführt nach der Deckerschen Methode der „Stufenfällung" in ihrer vereinfachten Form nach Schirm. Ausgehend vom Essigesterextrakt aus 50 ml Harn werden mit einer bestimmten Menge Molybdänsäure „alle" fällbaren Verunreinigungen entfernt und dann mit Molybdän-Vanadium-Säure „nur" Morphin ausgefällt, wobei das Auftreten einer Fällung als Morphinnachweis gewertet wird. Eine quantitative Erfassung wird durch nephelometrische Vergleichsmessung mit einer Standardlösung vorgenommen, wobei die Ausscheidung von Morphin durch den Körper mit 10%, die Ausschüttelbarkeit mit Essigester zu 65% in Rechnung gesetzt wird und auf die Tagesmenge von 1500 ml Harn bezogen wird. Zu dieser Methode muß gesagt werden, daß oftmals im Harn kranker Patienten — Erkrankung der Harnwege — Stoffe auftreten können, die auf die angewandten Fällungsreagenzien reagieren und einen Morphingehalt vortäuschen. Zur Klärung dieser Frage und zur Festlegung einer exakten Bestimmungsmethode für Morphin wurde die von Autenrieth-Bauer angegebene Isolierung des Morphins vorgenommen, die mit Bestimmtheit jeden Zweifel ausschließt. Erst nach eindeutiger Festlegung durch mindestens vier verschiedene Reaktionen erfolgt die quantitative Bestimmung auf colorimetrischem Wege. Nach Untersuchungen des Verfassers ergeben vor allem eiweißreiche Urine nach der Methode von Deckert falsche Resultate und es wird vorgeschlagen, bei positivem Befund nach Deckert noch die eindeutige Methode nach Autenrieth-Bauer heranzuziehen. E. Baertich.

[1] Dtsch. med. Wschr. 1949, 808.